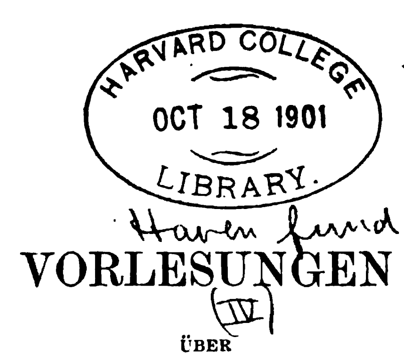

VE
RI
TAS





VORLESUNGEN

ÜBER

MATHEMATISCHE PHYSIK

VON

GUSTAV KIRCHHOFF.

VIERTER UND LETZTER BAND.

THEORIE DER WÄRME

HERAUSGEGEBEN

VON

Dr. MAX PLANCK,

PROFESSOR DER THEORETISCHEN PHYSIK AN DER UNIVERSITÄT BERLIN.

MIT 17 FIGUREN IM TEXT.

LEIPZIG,
DRUCK UND VERLAG VON B. G. TEUBNER.
1894.

VORLESUNGEN

ÜBER

MATHEMATISCHE PHYSIK

VON

GUSTAV KIRCHHOFF.

VIERTER BAND.

THEORIE DER WÄRME.



LEIPZIG,

DRUCK UND VERLAG VON B. G. TEUBNER.

1894.

VORLESUNGEN

ÜBER DIE

THEORIE DER WÄRME

VON

GUSTAV KIRCHHOFF.

HERAUSGEGEBEN

VON

Dr. MAX PLANCK,

PROFESSOR DER THEORETISCHEN PHYSIK AN DER UNIVERSITÄT BERLIN.

MIT 17 FIGUREN IM TEXT.

LEIPZIG,

DRUCK UND VERLAG VON B. G. TEUBNER.

1894.

Havenflund.

Vorwort des Herausgebers.

Mit dem vorliegenden vierten Bande findet das Gesammtwerk von Gustav Kirchhoff über mathematische Physik seinen Abschluss. Derselbe giebt den Inhalt der Vorlesungen wieder, welche der Verewigte über die Lehre von der Wärme, zuletzt in den Sommersemestern 1876, 1878, 1880, 1882 und 1884 an der Berliner Universität gehalten hat, auf Grund des von ihm selber verfassten und redigirten Collegienheftes. Zum unmittelbaren Abdruck war dieses allerdings ebensowenig geeignet wie die bisher herausgegebenen Hefte, da seine einzelnen Theile verschiedenartigen Umarbeitungen älterer Darstellungen entstammen und daher nicht immer in unmittelbarem Zusammenhang miteinander stehen. Manches ist auch in doppelter Redaktion vorhanden, so dass nur die neueste Fassung berücksichtigt werden konnte. Dennoch liess sich die Herausgabe ganz nach denselben Grundsätzen bewirken, die beim dritten Bande für mich massgebend waren, indem die vorgenommenen Aenderungen sich ausschliesslich auf die formelle Seite zu erstrecken brauchten, so auf die redaktionelle Vervollständigung einzelner Sätze, die Durchführung einer einheitlichen Bezeichnung, die Verbesserung einiger weniger Schreibfehler. An Stellen, wo sich im Zusammenhang eine, übrigens stets nur unbedeutende Lücke zeigte, konnte dieselbe leicht aus den Zuhörerheften ergänzt werden, die mir auch für diesen Band von einigen wissenschaftlichen Bekannten in dankenswerther Weise zur Verfügung gestellt waren.

Alle Bemerkungen, die ich im Interesse des leichteren Verständnisses für nothwendig oder wünschenswerth hielt, und die mir die bekannte gedrängte Darstellungsweise des Verfassers verhältnissmässig häufig nahelegte, habe ich wieder in besondere Anmerkungen verwiesen, da ich hoffte, dem Bedürfniss des Lesers, wenn auch gewiss nicht allenthalben, so doch wenigstens in einigen Punkten damit entgegenkommen zu können. Während ich mich so in Bezug auf die Form und den Zusammenhang des Vorgetragenen in allen Stücken

als verantwortlich betrachte und jederzeit gern bereit sein werde, über jede Einzelheit der mitunter schwierigen Entwicklungen nach besten Kräften Rechenschaft zu geben, habe ich dagegen nach der materiellen Seite hin jeden Versuch einer Erweiterung grundsätzlich vermieden, weil dadurch das Werk in seiner Bedeutung geändert worden wäre. So wie dasselbe sich hier darstellt, kann es als ein getreues Abbild der von dem Verfasser wirklich gehaltenen Vorträge gelten, und dadurch die durch seinen vorzeitigen Tod in dem grossen Werke seines wissenschaftlichen Lebens geschaffene Lücke, welche unausfüllbar ist, hoffentlich einigermassen überdecken helfen.

Bei der Herstellung des druckfertigen Manuscripts und des Inhaltsverzeichnisses, insbesondere auch bei der Controllirung und Ergänzung der Citate, sowie später bei der Correktur hat mich Herr Dr. Eugen Röber in dankenswerther Weise unterstützt.

Berlin, im December 1893.

Max Planck.

Inhaltsverzeichniss.

Erste Vorlesung.

Einleitung. — Wärme als Bewegung. — Annahme, dass die Materie stetig den Raum erfüllt. — Reine Wärmelehre. — Temperatur. — Wärmemenge. Specifische Wärme. — Leitung der Wärme. — Richtung und Intensität des Wärmestroms. — Leitungsfähigkeit, innere und äussere. — Grundgleichung für die Wärmeleitung.

§ 1.

Es ist die Aufgabe der Physik, gewisse Klassen von Erscheinungen, die sogenannten physikalischen Erscheinungen, zu erforschen, übersichtlich zu ordnen und so einfach wie möglich darzustellen. Von allen physikalischen Erscheinungen sind die einfachsten, d. h. diejenigen, die dem Verständniss am nächsten liegen, die *Bewegungs-Erscheinungen*, welche den Gegenstand der *Mechanik* ausmachen. Die wenigsten Grundanschauungen kommen hier vor, nämlich nur die des Raumes, der Zeit und der Materie. Manche andere Begriffe treten freilich neben diesen noch auf, wie die der Geschwindigkeit, Beschleunigung, Kraft, Arbeit und andere. Das sind aber nicht Grundbegriffe, sondern sie sind aus jenen mit mathematischer Schärfe ableitbar. Sie sind eingeführt, weil mit ihrer Hilfe die Gesetze der Bewegungen sich leichter aussprechen lassen. In allen anderen Gebieten der Physik kommen neue, wesentlich verschiedene Begriffe hinzu, so z. B. in der Optik die der Lichtstärke, der Farbe, des Polarisationszustandes. Ist freilich die Hypothese, die der Undulationstheorie des Lichtes zu Grunde liegt, richtig, so sind diese Begriffe auf die der Mechanik zurückzuführen; es besteht dann das Licht in Schwingungen, deren lebendige Kraft die Lichtstärke, deren Dauer die Farbe und deren Richtung den Polarisationszustand bedingt. Diese Hypothese ist so einfach und die Folgerungen, die mit Strenge aus ihr gezogen werden können, sind in so guter, wenn auch nicht vollständiger Uebereinstimmung mit der Erfahrung, dass dieselbe sehr geeignet ist, als Ausgangspunkt bei der Darstellung der optischen Erscheinungen zu dienen.

Man hat die Hypothese aufgestellt, dass alle physikalischen Erscheinungen, also auch die durch die *Wärme* bedingten, die in diesen

Vorlesungen uns beschäftigen sollen, auf Bewegungen beruhen, dass die ganze Physik also auf Mechanik zurückzuführen sei. Wäre das gelungen, so wäre in Bezug auf die Einfachheit der Darstellung das denkbar Höchste geleistet; die genannte Zurückführung ist daher ein Ziel, das im vollsten Masse werth ist, erstrebt zu werden. Die Frage, ob es kein eingebildetes ist, ob wirklich alle physikalischen Erscheinungen auf Bewegungen beruhen, ist gleichbedeutend mit der Frage, ob die kleinsten Theilchen der Materie keine andere Veränderungen erleiden, als Ortsveränderungen. Nach dem unmittelbaren Zeugniss unserer Sinne müssen wir freilich diese Frage entschieden verneinen; die Aenderungen des Aggregatzustandes, der chemischen Beschaffenheit, der Temperatur, des elektrischen Zustandes und anderer Eigenschaften *scheinen* uns nicht Bewegungen zu sein. Aber das unmittelbare Zeugniss unserer Sinne ist nicht entscheidend. Es nehmen diese, auch wenn sie bewaffnet sind mit allen Hilfsmitteln, die die Kunst geschaffen hat, nicht Räume wahr, deren Dimensionen unterhalb gewisser Grenzen liegen, und erkennen nicht, was in einem solchen Raume vorgeht; sie fassen nur gewisse Mittel von den Ereignissen auf, die in sehr vielen so kleinen Räumen stattfinden, und erhalten denselben Eindruck, wie wenn die Materie *stetig* den Raum erfüllt und die Bewegung stetig im Raum sich ändert; nur an Flächen, nämlich an den Grenzflächen sich berührender Körper, können sie plötzliche Aenderungen der Beschaffenheit und der Bewegung der Materie erkennen. Wenn in Räumen, die durch ihre Kleinheit sich der Wahrnehmung entziehen, Verschiedenheiten in Bezug auf diese bestehen, wenn etwa die kleinsten Theile der Materie durch Zwischenräume getrennt sind, so können wir das nicht sehen, und Aenderungen, die in diesen Entfernungen eintreten, als solche nicht erkennen. Es ist möglich, dass die Aenderungen der Temperatur, des Aggregatzustandes u. s. f. in solchen relativen Bewegungen bestehen. Das ist in der That die Ansicht, die man zu Grunde legt, wenn man behauptet, dass die sämmtlichen physikalischen Erscheinungen auf Bewegung beruhen.

§ 2.

Sie könnten erwarten, dass ich damit beginne, die genannte Hypothese in Bezug auf die Wärmeerscheinungen zu präcisiren, dann Folgerungen aus ihr ziehe und diese Folgerungen mit den beobachteten Thatsachen zusammenstelle. Es kann gegenwärtig ein solcher Weg aber noch nicht eingeschlagen werden, da die Vorstellung, die man sich bis jetzt von der Wärmebewegung hat bilden können, noch zu unklar ist und noch nicht in genügender Weise der Rechnung unterworfen werden kann. Noch am meisten ausgebildet ist diese Vorstellung für die Gase. Man nimmt an, dass hier die Moleküle

(die in dem kleinsten Raume, dessen Dimensionen uns noch wahrnehmbar sind, in ungeheurer Zahl vorhanden sind) bunt durch einander schwirren, etwa wie die Mücken in einem Mückenschwarm. In gerader Linie soll ein jedes dieser Moleküle fortgehen, bis es mit einem zweiten zusammenstösst und von diesem in eine neue Bahn geschleudert wird. Das Wesen dieser Zusammenstösse ist noch sehr dunkel; je nach der Beschaffenheit, die man den Molekülen beilegt, hat man diese sich anders zu denken. Noch weniger weiss man von der Bewegung der Moleküle bei festen und tropfbar flüssigen Körpern; nur soviel steht fest, dass auch hier die äusserste Unregelmässigkeit herrscht, so dass bei Molekülen, die ganz nahe bei einander sich befinden, in demselben Augenblicke alle möglichen Geschwindigkeiten und Bewegungsrichtungen vertreten sind. Erwägt man, dass gegenwärtig die Hilfsmittel der Mathematik nicht einmal ausreichen, um genau die Bewegung dreier Himmelskörper anzugeben, die nach dem Newton'schen Gesetze sich anziehen und als materielle Punkte zu betrachten sind, so giebt man leicht zu, dass die Vorstellung von der Beschaffenheit der Körper, auf die ich eben hingewiesen habe, nicht geeignet ist, als Ausgangspunkt für strenge Schlüsse zu dienen und scharfe Definitionen der Begriffe, auf die die Erscheinungen geführt haben, zu ermöglichen. Um zu dem Verständniss dieser Begriffe zu gelangen, muss man von Vorstellungen ausgehen, die unmittelbarer sich an die Erscheinungen anschliessen und zugleich durch Rechnung leichter verfolgt werden können. Wir wollen deshalb zunächst die Annahme festhalten, die auch bei der Entwicklung der Mechanik zu Grunde gelegt wird, dass die Körper nicht aus discreten Molekülen bestehen, sondern die Materie *stetig* den Raum, den die Körper einnehmen, erfüllt und dass, wenn relative Bewegungen ihrer Theile stattfinden, diese Bewegung *stetig* von Punkt zu Punkt variirt. So lange wir das thun, müssen wir dann freilich darauf verzichten, die Begriffe der Wärmelehre auf die der Mechanik zurückzuführen; wir müssen annehmen, dass die Theile der Materie ausser den Ortsveränderungen noch andere (qualitative) Aenderungen erleiden können und haben die Temperaturänderungen zu diesen zu rechnen.

Strenge genommen giebt es keine physikalische Erscheinung, bei der neben Bewegungen nicht noch andere Aenderungen der Materie stattzufinden scheinen — also, wie wir von dem Standpunkte, auf welchen wir uns eben gestellt haben, sagen müssen: stattfinden —. Temperaturänderungen fehlen nie, bei jeder Bewegung nämlich tritt Reibung ein und Reibung erregt Wärme. Aber bei vielen Bewegungserscheinungen sind die Aenderungen der Temperatur und anderer Eigenschaften der Materie unmerklich; diese Erscheinungen sind es eben, die den Gegenstand der Mechanik oder, wie ich lieber

sagen möchte, der *reinen* Mechanik bilden. Andererseits gehen Temperaturänderungen nie ohne Bewegung vor sich; ändert doch jeder Körper sein Volumen, wenn seine Temperatur eine andere wird; und bei der Aenderung seines Volumens findet eine relative Bewegung, also eine Bewegung seiner Theile statt. Bei manchen Erscheinungen sind aber die Bewegungen, welche neben Temperaturänderungen vorhanden sind, der Art, dass man sie ausser Acht lassen darf. Solche Erscheinungen, die Erscheinungen nämlich, bei denen ausschliesslich *Temperaturänderungen* in Betracht gezogen zu werden brauchen, bilden den Gegenstand des Gebietes der Physik, mit dem wir uns hier zuerst beschäftigen wollen und das nicht unpassend *reine Wärmelehre* genannt werden kann. Später werden wir uns dann zur *mechanischen Wärmelehre*, d. h. zu den Erscheinungen wenden, bei denen sowohl Temperaturänderungen als Bewegungen zu berücksichtigen sind.

§ 3.

Der Hauptbegriff, mit dem wir es hier zu thun haben, ist der der *Temperatur*. Jedermann hat aus dem gewöhnlichen Leben eine, wenn auch nicht ganz klare Vorstellung von dem, was man mit diesem Namen bezeichnet. Man spricht von *gleichen*, von *grösseren* (oder höheren) und *kleineren* (oder niedrigeren) Temperaturen. Die Temperatur ist also eine *Grösse* und zwar eine, die im Allgemeinen von einem Punkte eines Körpers zum anderen, und in demselben Punkte mit der Zeit sich ändert. Spricht man schlechtweg von der Temperatur eines Körpers in einem gewissen Augenblick, so setzt man voraus, dass sie in allen seinen Punkten dieselbe ist. Wir wollen fürs Erste annehmen, dass die Angabe eines gewöhnlichen Thermometers die Temperatur seines Quecksilbers ist; wir werden sehr bald sehen, wie man dann mit Hilfe dieses Thermometers die Temperaturen anderer Körper messen kann.

Die ganze Aufgabe, die man in der reinen Wärmelehre zu lösen hat, ist, anzugeben, wie unter gegebenen Verhältnissen die Temperatur in einem Körper oder in einem System von Körpern von Punkt zu Punkt und von einem Augenblick zum andern variirt. Es ist das aber direct in einfacher Weise nicht zu machen. Um viele Fälle zusammenzufassen und einfache allgemeine Sätze aufstellen zu können, ist die Einführung zweier Hilfsbegriffe nöthig gewesen: der Begriffe der *Wärmemenge* und der *specifischen Wärme*. Es spielen diese hier eine ähnliche Rolle, wie gewisse Hilfsbegriffe in der Mechanik. Die Aufgabe der Mechanik ist es, die Orte anzugeben, an denen die Körper oder Körpertheile, die man betrachtet, in irgend einem Augenblicke sich befinden. Um das in übersichtlicher Weise zu thun, hat man gewisse Hilfsbegriffe eingeführt, von denen die wichtigsten sind:

die der Geschwindigkeit, der Beschleunigung, der Kraft (präciser der bewegenden Kraft) und der Masse. Alle diese Begriffe sind nur Hilfsmittel, die es möglich machen, die Ortsänderungen der Körper in einfacher Weise anzugeben. Von ähnlichem Nutzen ist in der Wärmelehre die Einführung der Begriffe der Wärmemenge und der specifischen Wärme.

Der Ausspruch „einem Körper ist eine Wärmemenge zugeführt" ist in der reinen Wärmelehre, mit der wir uns jetzt beschäftigen, gleichbedeutend mit dem Ausspruch „die Temperatur desselben ist gestiegen" und „einem Körper ist eine Wärmemenge entzogen" heisst ebensoviel wie „seine Temperatur ist gesunken." Statt zu sagen: „einem Körper ist eine Wärmemenge entzogen", werden wir auch *den* Ausdruck gebrauchen: „ihm ist eine *negative* Wärmemenge zugeführt." Es bezeichne ϑ die Temperatur eines Körpers, $d\vartheta$ einen unendlich kleinen Zuwachs derselben, dQ die entsprechende zugeführte Wärmemenge, m die Masse, c eine von der Natur des Körpers abhängige positive Grösse, die man seine specifische Wärme nennt; dann besteht die Gleichung

$$dQ = mc\,d\vartheta.$$

Aus dieser Gleichung kann (m als bekannt vorausgesetzt) $d\vartheta$ berechnet werden, wenn dQ und c angegeben sind. Auf die Bestimmung von $d\vartheta$ kommt es, wie gesagt, immer an; man macht einen Umweg, indem man, statt diese eine Grösse direct anzugeben, die zwei Grössen dQ und c angiebt, aus denen jene erst zu berechnen ist. Dieser Umweg ist ganz ähnlich einem, den man in der Mechanik macht, und ist durch dieselben Rücksichten geboten. Bei der Bewegung eines materiellen Punktes kommt es darauf an, seine Ortsänderungen zu bestimmen; diese können ermittelt werden, wenn für einen Augenblick der Ort und die Geschwindigkeit und für alle Werthe der Zeit die Beschleunigung bekannt ist. Statt nun diese Beschleunigung selbst anzugeben, giebt man zwei Grössen an, deren Verhältniss sie ist: die Kraft, die auf den Punkt wirkt, und seine Masse. Die Masse ist ein Hilfsbegriff, der nützlich ist, weil, wie die Erfahrung gelehrt hat, für die Kräfte sich einfachere Sätze aufstellen lassen, als für die Beschleunigungen. Ebenso ist die specifische Wärme ein Hilfsbegriff, der nützlich ist, weil für die zugeführten Wärmemengen einfachere Gesetze gelten, als für die Temperaturänderungen. In der Mechanik hat man den wichtigen Satz aussprechen können, dass die Kräfte, die auf einen materiellen Punkt wirken, stets von anderen materiellen Punkten herrühren, und dass die Kräfte, die zwei materielle Punkte auf einander ausüben, immer gleich und entgegengesetzt sind. Für die Wärmelehre gilt der entsprechende Satz, dass die Wärmemenge, die *einem* Körper zugeführt wird, stets von anderen Körpern herkommt, und dass, wenn zwischen

zwei Körpern ein Uebergang von Wärme stattfindet, dem einen soviel zugeführt als dem anderen entzogen wird. Hier tritt aber noch der wichtige Umstand hinzu, der in der Mechanik nicht sein Analogon hat und der gerade den Angelpunkt der ganzen Wärmelehre bildet, dass eine *positive* Wärmemenge immer von einem wärmeren zu einem kälteren Körper übergeht, nie von einem kälteren zu einem wärmeren und auch nicht von einem Körper zu einem anderen von gleicher Temperatur.

§ 4.

Denken wir uns zwei Körper, die nur mit einander, aber nicht mit anderen Wärme austauschen können. Haben sie verschiedene Temperaturen, so geht Wärme von dem wärmeren zum kälteren über. Dieser wird wärmer, jener wird kälter; die Temperatur eines *jeden* von ihnen ändert sich also mit der Zeit. Nehmen wir bei *einem* von ihnen wahr, dass seine Temperatur mit der Zeit sich *nicht* ändert, so können wir daraus schliessen, dass die Temperaturen beider *gleich* sind. Hierauf beruht jede Messung der Temperatur eines Körpers mit Hilfe des Thermometers. Das Quecksilber dieses ist der Körper, bei dem wir das Gleichbleiben der Temperatur daran erkennen, dass der Stand derselbe bleibt. Die Unsicherheit der Temperaturmessungen hat zum grössten Theile darin ihren Grund, dass *die* Voraussetzung nicht strenge zu erfüllen ist, dass der fragliche Körper und das Thermometer *allein* mit einander Wärme austauschen können.

Haben die beiden Körper nicht gleiche Temperatur, sondern der eine die Temperatur ϑ_1, der andere die Temperatur ϑ_2, so müssen diese mit der Zeit sich ändern, die eine wachsen, die andere abnehmen. Nach einiger Zeit möge aus ϑ_1 $\vartheta_1 + d\vartheta_1$, aus ϑ_2 $\vartheta_2 + d\vartheta_2$ geworden sein, wo von den Grössen $d\vartheta_1$, $d\vartheta_2$ die eine positiv, die andere negativ sein muss und beide unendlich klein sein mögen. Dieselbe Wärmemenge ist dem einen Körper zugeführt, dem anderen entzogen. Sind m_1, m_2 ihre Massen, c_1, c_2 ihre specifischen Wärmen, so ist daher

$$m_1 c_1 d\vartheta_1 + m_2 c_2 d\vartheta_2 = 0.$$

Sind $d\vartheta_1$ und $d\vartheta_2$ gemessen und m_1 und m_2 bekannt, so ist aus dieser Gleichung $c_1 : c_2$ zu berechnen.

Hierauf beruhen die Methoden zur Bestimmung der specifischen Wärmen. Die Hauptschwierigkeit bei diesen liegt auch darin, Anordnungen zu treffen, in Folge deren nicht dritte Körper merkliche Wärmemengen abgeben oder aufnehmen.

Die Kräfte, mit denen die Körper auf einander wirken, zerfallen in zwei Klassen: in solche, die in die Entfernung wirken, wie z. B. die von der Gravitation herrührenden, und in die Drucke, die sich berührende Körper auf einander ausüben. Dem entspricht es, dass

auch der Uebergang der Wärme von einem heisseren zu einem kälteren Körper auf doppelte Weise geschehen kann: durch *Strahlung*, wenn die Körper von einander entfernt sind, durch *Leitung*, wenn sie sich berühren. Strahlung findet aber nur in gewissen Körpern statt, in solchen, die man *diatherman* nennt. Wir wollen hier die Wärmebewegung in Körpern betrachten, die nicht diatherman sind, in denen also nur Leitung der Wärme stattfindet. Man nennt sie *athermane* Körper.

§ 5.

Es seien xyz die rechtwinkligen Coordinaten eines Punktes in einem athermanen Körper, ϑ die Temperatur in diesem Punkte zur Zeit t; wir wollen untersuchen, wie ϑ mit x, y, z und t in Folge der Wärmeleitung sich ändert.

Wir denken uns im Innern des Körpers eine geschlossene Fläche, die einen Theil desselben vollständig begrenzt. *Diesem* Theile giebt der andere in dem Zeitmoment dt eine gewisse, positive oder negative Wärmemenge ab, die, wie wir sagen können, durch die gedachte Fläche von aussen nach innen *hindurchfliesst*. Jedes Element der Fläche, ds, trägt einen Theil zu dieser bei; es fliesst durch ds in dt von Aussen nach Innen eine gewisse Wärmemenge. Wir bezeichnen durch n die nach Innen gerichtete Normale von ds und setzen die zuletzt genannte Wärmemenge gleich

$$dt \quad ds \quad q_n.$$

Die ganze Wärmemenge, die der abgegrenzte Theil in dt gewinnt, ist dann

$$dt \int q_n \, ds.$$

Die Grösse q_n hängt dann ab von dem Orte von ds, also seinen Coordinaten und von der Richtung von n, nämlich von der Richtung von ds und der Seite, nach der n gekehrt ist.

Wir wollen untersuchen, wie q_n an demselben Orte mit der Richtung von n sich ändert, und beweisen zunächst, dass q_n den entgegengesetzten Werth annimmt, wenn n die entgegengesetzte Richtung erhält. Wir denken uns ein unendlich kleines rechtwinkliges Parallelepipedon, dessen Kanten die Längen $a\ b\ c$ und beliebige Richtungen haben. Das Integral $\int q_n ds$, bezogen auf die Oberfläche desselben, schreiben wir

$$bc(q_a + q_a') + ca(q_b + q_b') + ab(q_c + q_c').$$

Es muss dieses, falls die Temperatur des Parallelepipedons sich nicht unendlich schnell ändert, von der Ordnung von abc, also

$$\frac{q_a + q_a'}{a} + \frac{q_b + q_b'}{b} + \frac{q_c + q_c'}{c}$$

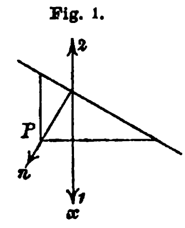
nicht unendlich gross sein. Nehmen wir a als unendlich klein gegen b und c an, so würde, wenn $q_a + q_a'$ nicht gleich Null wäre, das erste Glied dieser Summe ihre Grössenordnung bestimmen und es würde die Summe unendlich gross sein. Daraus folgt

$$q_a + q_a' = 0.$$

Die beiden Flächenelemente, auf die q_a und q_a' sich beziehen, sind unendlich nahe, d. h. an demselben Ort, ihre Normalen sind aber entgegengesetzt gerichtet; die Gleichung $q_a + q_a' = 0$ spricht also den behaupteten Satz aus.

Um nun vollständig zu finden, wie q_n mit der Richtung von n sich ändert, denken wir uns unendlich nahe an einem Flächenelement, auf *der* Seite, nach der n gerichtet ist, einen Punkt P und legen durch diesen drei Ebenen parallel den Coordinatenebenen. So erhalten wir ein Tetraeder. Für die Oberfläche dieses bilden wir $\int q_n\, ds$. Es sei f *die* Seitenfläche des Tetraeders, die einen Theil der ursprünglich gedachten Ebene ausmacht; der auf sie bezügliche Theil des Integrals ist

Fig. 1.



$$f q_n.$$

Wir bilden nun *den* Theil des Integrals, der sich auf die zur x Achse senkrechte Seitenfläche bezieht. Dabei unterscheiden wir die zwei Fälle: dass die *äussere* Normale dieser Fläche parallel der positiven x Achse oder ihr entgegengesetzt ist, d. h. dass

$$\cos(nx)$$

positiv oder negativ ist. Im ersten Falle ist die Grösse der Fläche

$$f \cos(nx), \quad \text{im zweiten} \quad -f\cos(nx)$$

und das betreffende q ist im ersten

$$-q_x, \quad \text{im zweiten} \quad +q_x,$$

wenn $q_n = q_x$ für den Fall gesetzt wird, dass n parallel der x Achse ist. In beiden Fällen ist also der genannte Theil des Integrals

$$-f q_x \cos(nx).$$

Bei ähnlicher Bedeutung der neu eingeführten Grössen ist daher

$$\int ds\, q_n = f(q_n - q_x \cos(nx) - q_y \cos(ny) - q_z \cos(nz)).$$

Sind die linearen Dimensionen des Tetraeders von der ersten Ordnung unendlich klein, so ist f von der zweiten, das Integral aber von der dritten unendlich klein; es muss also der Faktor von f unendlich klein sein, d. h.

$$q_n = q_x \cos(nx) + q_y \cos(ny) + q_z \cos(nz).$$

Wir bezeichnen durch i eine positive Grösse und zugleich eine Richtung, die so gewählt sind, dass

$$q_x = i \cos(ix), \quad q_y = i \cos(iy), \quad q_z = i \cos(iz);$$

dann wird diese Gleichung

$$q_n = i \cos(in).$$

Aendert sich die Richtung n, so ist also q_n mit $\cos(in)$ proportional. Man nennt die Grösse i die *Intensität*, die Richtung i die *Richtung* des *Wärmestroms* im Punkte (xyz); q_x, q_y, q_z heissen die *Componenten* des Wärmestroms.

§ 6.

Nun ist noch anzugeben, wie q_x, q_y, q_z oder Grösse und Richtung i von x, y, z abhängen. Erfahrungsmässig kann man setzen

$$\begin{aligned}
-q_x &= a_{11}\frac{\partial\vartheta}{\partial x} + a_{12}\frac{\partial\vartheta}{\partial y} + a_{13}\frac{\partial\vartheta}{\partial z}\\
-q_y &= a_{21}\frac{\partial\vartheta}{\partial x} + a_{22}\frac{\partial\vartheta}{\partial y} + a_{23}\frac{\partial\vartheta}{\partial z}\\
-q_z &= a_{31}\frac{\partial\vartheta}{\partial x} + a_{32}\frac{\partial\vartheta}{\partial y} + a_{33}\frac{\partial\vartheta}{\partial z},
\end{aligned}$$

wo die neun Grössen a nur von der Beschaffenheit (einschliesslich Temperatur) des Körpers im Punkte (xyz) abhängen; sie heissen die *Coefficienten* der *Wärmeleitung*.

In einem wichtigen Falle: dem Falle, dass der Körper *isotrop* ist (sich nicht verschieden in verschiedenen Richtungen verhält, wie die Krystalle es thun), sind an Stelle dieser Gleichungen die einfacheren zu setzen

$$\begin{aligned}
-q_x &= k\frac{\partial\vartheta}{\partial x}\\
-q_y &= k\frac{\partial\vartheta}{\partial y}\\
-q_z &= k\frac{\partial\vartheta}{\partial z}.
\end{aligned}$$

Sie sprechen aus, dass die Richtung des Wärmestroms immer senkrecht zu den Flächen $\vartheta = \text{const.}$, d. h. zu den *isothermen* Flächen ist. Die Grösse k nennt man die *Wärmeleitungsfähigkeit* des Körpers.*)

Die gemachten Angaben machen es möglich, eine partielle Differentialgleichung aufzustellen, der ϑ genügen muss. Wir haben

$$\int q_n\,ds = \int q_x \cos(nx)\,ds + \int q_y \cos(ny)\,ds + \int q_z \cos(nz)\,ds.$$

Es sei $d\tau$ ein Element des von der Fläche s begrenzten Volumens; dann ist, falls V irgend eine stetige Function von x, y, z ist,

*) Nach dem S. 6 ausgesprochenen Satze ist k positiv. D. H.

$$\int \frac{\partial V}{\partial x} d\tau = -\int V \cos(nx)\, ds$$
$$\int \frac{\partial V}{\partial y} d\tau = -\int V \cos(ny)\, ds$$
$$\int \frac{\partial V}{\partial z} d\tau = -\int V \cos(nz)\, ds.$$

Wir nehmen an, dass die Beschaffenheit des Körpers, wenn er nicht homogen ist, sich stetig ändert; dann sind auch q_x, q_y, q_z als stetig anzunehmen und unsere Gleichung wird

$$\int q_n ds = -\int \left(\frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} + \frac{\partial q_z}{\partial z}\right) d\tau.$$

Da der Raum, dessen Element $d\tau$ ist, beliebig gewählt werden kann, so ist hiernach die einem Element $d\tau$ in der Zeit dt zugeführte Wärmemenge gleich

$$-\,d\tau\, dt \left(\frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} + \frac{\partial q_z}{\partial z}\right).$$

Ist μ die Dichtigkeit, c die specifische Wärme im Element $d\tau$, so ist diese Wärmemenge aber auch gleich

$$d\tau\, dt\, c\mu \frac{\partial \vartheta}{\partial t}.$$

Daraus folgt

$$\frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} + \frac{\partial q_z}{\partial z} = -\,c\mu \frac{\partial \vartheta}{\partial t}.$$

Für einen isotropen Körper wird diese Gleichung:

$$\frac{\partial\left(k\frac{\partial \vartheta}{\partial x}\right)}{\partial x} + \frac{\partial\left(k\frac{\partial \vartheta}{\partial y}\right)}{\partial y} + \frac{\partial\left(k\frac{\partial \vartheta}{\partial z}\right)}{\partial z} = c\mu \frac{\partial \vartheta}{\partial t}.$$

§ 7.

In einem Körper, in dem die Beschaffenheit der Materie sich nicht sprungweise ändert, sind, wie schon bemerkt, q_x, q_y, q_z stetig und auch ϑ ist stetig. Sehen wir nun zu, wie es sich mit der Stetigkeit dieser Grössen an der Grenzfläche zweier verschiedener Körper verhält. ϑ erleidet auch hier keinen Sprung, aber q_x, q_y, q_z erfahren im Allgemeinen Sprünge. Wiederum stetig ist aber q_n, wenn das Element ds, worauf q_n sich bezieht, ein Element der Grenzfläche beider Körper ist. Die Nothwendigkeit hiervon sieht man durch eine Betrachtung ein, wie wir sie schon angestellt haben. Wir denken uns ein unendlich kleines rechtwinkliges Parallelepipedon, dessen Kanten die Längen a, b, c haben und von dem *ein* Theil in dem einen Körper, der *andere* in dem anderen liegt; die Kanten von der Länge a sollen senkrecht auf der Grenzfläche stehen. Die Wärmemenge, welche diesem in der Zeiteinheit zugeführt wird, ist bei der schon gebrauchten Bezeichnung

$$bc(q_a + q_a') + ca(q_b + q_b') + ab(q_c + q_c').$$

Diese muss von der Ordnung abc sein. Nimmt man a als unendlich klein gegen b und c an, so folgt hieraus genau wie in dem vorher betrachteten Falle,

$$q_a + q_a' = 0,$$

wodurch gerade die ausgesprochene Behauptung bewiesen ist.

Bei Versuchen über Wärmeerscheinungen hat man es oft mit einem festen Körper zu thun, der sich in einer lebhaft bewegten Flüssigkeit befindet. Die Vorgänge, die dabei stattfinden, mit Genauigkeit zu verfolgen, ist unmöglich, man kann die Bewegung der etwa durch eine Rührvorrichtung durch einander geschleuderten Theilchen, die Temperaturänderungen, die sie dabei erfahren, und die Wärmemengen, die sie einander abgeben, nicht berechnen; um eine Theorie, die näherungsweise richtig ist, zu erhalten, hat man für solche Fälle eine eigene Hypothese eingeführt: man erlaubt sich, die Temperatur in einer lebhaft bewegten Flüssigkeit als überall gleich anzusehen. Sie sei ϑ_0. Für die Oberfläche eines festen Körpers, der in der Flüssigkeit sich befindet, darf man dann aber nicht $\vartheta = \vartheta_0$ annehmen; man benutzt als hier zu erfüllende Bedingung die, dass durch ein Element der Oberfläche ds in der Zeit dt aus dem festen Körper in die Flüssigkeit eine Wärmemenge strömt, die gleich

$$dt\ ds\ h\ (\vartheta - \vartheta_0)$$

ist, so dass, wenn n die nach dem Innern des festen Körpers gerichtete Normale von ds ist,

$$q_n = -h(\vartheta - \vartheta_0).$$

Die Grösse h nennt man die *äussere Leitungsfähigkeit* des Körpers. Sie hängt von der Natur und in gewissem Grade sicher auch von der Bewegung der Flüssigkeit ab. Wäre $h = \infty$, so wäre die Grenzbedingung $\vartheta = \vartheta_0$. Auch für einen festen Körper, der in der Luft sich abkühlt oder sich erwärmt, ohne dass diese durch eine besondere Vorrichtung in Bewegung erhalten wird, betrachtet man das eben Ausgesprochene als gültig. Hier ist die hauptsächlichste Ursache der Abkühlung oder Erwärmung die Strahlung; die Temperatur ϑ_0 in der aufgestellten Gleichung ist die *Temperatur der Umgebung.*

Die Art, wie der Begriff der äusseren Leitungsfähigkeit eingeführt ist, enthält viel Willkührliches und Ungerechtfertigtes. Man kann daher auch nie darauf rechnen, einigermassen zuverlässige Werthe für die äussere Leitungsfähigkeit zu finden; und vielleicht der Hauptgrund dafür, dass die Messungen von Wärmeerscheinungen nur eine geringe Genauigkeit gewähren, liegt darin, dass man es nicht vermeiden kann, von diesem Begriffe Gebrauch zu machen.

Zweite Vorlesung.

Maasseinheiten. — Wärmeleitung in homogenen isotropen Körpern. — Die isothermen Flächen seien Ebenen. — Stationärer Zustand. — Methode von Péclet. — Nichtstationärer Zustand. — Particuläre Lösungen der Differentialgleichung. — An der von einer Ebene gebildeten Oberfläche des Körpers wechselt die Temperatur periodisch in gegebener Weise. — Anwendung auf die Erde. — Tägliche und jährliche Periode. — An der Oberfläche wird die Temperatur constant gleich Null gehalten, während sie Anfangs im ganzen Körper einen anderen gleichmässigen Werth hatte. — Verallgemeinerung auf eine beliebige Anfangsvertheilung der Temperatur. — Entsprechender Fall, dass die Anfangstemperatur Null und die Grenztemperatur beliebig gegeben ist.

§ 1.

Bevor wir die allgemeinen Gleichungen, die wir aufgestellt haben, auf specielle Fälle anwenden, wollen wir einen Augenblick bei der Betrachtung der *Einheiten* verweilen, die wir nöthig haben, um die vorkommenden Grössen auszudrücken.

In der Mechanik gebraucht man drei Grundeinheiten, die beliebig gewählt werden können: die der Zeit, der Länge und der Masse. Der Regel nach wollen wir für diese 1 sec, 1 mm und 1 mgr annehmen. Aus der Einheit der Länge ergiebt sich die der Fläche und des Volumens; ist 1 mm = 1, so ist 1 qmm = 1 und 1 cub mm = 1. Aus den Einheiten des Volumens und der Masse bestimmt sich die der Dichtigkeit; bei jenen Festsetzungen ist die Dichtigkeit des Wassers bei 4° C = 1. Hier bei der Wärmelehre sind noch zwei weitere Grundeinheiten nöthig: Einheiten für zwei der drei Grössen: Temperaturänderung, Wärmemenge, specifische Wärme. Die Einheit für die dritte von diesen drei Grössen ist dann bestimmt durch die Gleichung

$$dQ = mc\,d\vartheta.$$

Wir haben schon festgesetzt, dass die Temperatur nach einem Quecksilberthermometer gemessen werden soll. Es sei dies ein Celsius'sches. Als Einheit der Temperaturänderung nehmen wir also 1° C an; als Einheit der specifischen Wärme die des Wassers bei 4° C; die Einheit der Wärmemenge ist dann sehr nahe derjenigen gleich, die 1 mgr Wasser von 4° auf 5° C erwärmt, nämlich in so weit, als die specifische Wärme des Wassers zwischen 4° und 5° C als constant betrachtet werden kann.

Wir betrachten nun zunächst näher *isotrope* Körper. Wir haben es zu thun mit der partiellen Differentialgleichung (S. 10)

$$\frac{\partial\left(k\frac{\partial\vartheta}{\partial x}\right)}{\partial x}+\frac{\partial\left(k\frac{\partial\vartheta}{\partial y}\right)}{\partial y}+\frac{\partial\left(k\frac{\partial\vartheta}{\partial z}\right)}{\partial z}=c\mu\frac{\partial\vartheta}{\partial t}.$$

Wir nehmen den Körper als homogen, abgesehen von den Temperaturverschiedenheiten, an; dann ist k eine Function von ϑ oder eine Constante. Wir nehmen weiter an, dass ϑ von x und y unabhängig ist. Dann wird die Gleichung

$$\frac{\partial\left(k\frac{\partial\vartheta}{\partial z}\right)}{\partial z}=c\mu\frac{\partial\vartheta}{\partial t}.$$

Um den zuerst zu betrachtenden Fall noch mehr zu vereinfachen, setzen wir endlich voraus, dass der Zustand ein *stationärer* ist; dann erhalten wir

$$\frac{\partial\left(k\frac{\partial\vartheta}{\partial z}\right)}{\partial z}=0.$$

Es sei k eine bekannte Function von ϑ; man setze

$$K=\int^{\vartheta}k\,d\vartheta$$

bei willkührlich gewählter unterer Grenze. Dann ist

$$\frac{dK}{d\vartheta}=k,\qquad \frac{\partial K}{\partial z}=k\frac{\partial\vartheta}{\partial z},$$

also

$$\frac{\partial^2 K}{\partial z^2}=0$$

also

$$K=Az+B,$$

wo A und B Constante bedeuten.

Ist k als eine Constante zu betrachten (und bei kleinen Temperaturunterschieden wird das immer erlaubt sein), so haben wir

$$\frac{\partial^2\vartheta}{\partial z^2}=0,$$

also

$$\vartheta=az+b.$$

Die Wärmemenge, die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit strömt, ist, abgesehen vom Vorzeichen, gleich

$$k\frac{\partial\vartheta}{\partial z}=ka=k\frac{\vartheta_1-\vartheta_2}{z_1-z_2},$$

wo ϑ_1 und ϑ_2 die Werthe von ϑ für $z=z_1$ und $z=z_2$ sind.

Hierauf beruht eine Methode zur Messung von k, die von Péclet*) angewandt ist. Das Prinzip der dabei benutzten Anordnung lässt

*) Pogg. Ann. 55, p. 167, 1842.

sich folgendermaassen beschreiben. Ein Gefäss ist durch eine Platte von der zu untersuchenden Substanz in zwei Abtheilungen getheilt, die mit Wasser von verschiedener Temperatur gefüllt sind. Die beiden Wassermassen werden in lebhafter Bewegung erhalten; durch bewegte Stücke von Haartuch wird namentlich dafür gesorgt, dass nicht Wassertheilchen an den Grundflächen der Platte haften. So glaubte Péclet zu bewirken, dass die äussere Leitungsfähigkeit der Platte unendlich wäre, also ihre Grundflächen die Temperaturen der Wassermassen hätten, die durch Thermometer gemessen wurden. Diese Temperaturen seien ϑ_1 und ϑ_2 und $z_1 - z_2$ sei die Dicke der Platte. Ist f die Fläche der Platte, so ist dann

$$fk\,\frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{z_1 - z_2}$$

die Wärmemenge, die in der Zeiteinheit durch die Platte von der einen Wassermasse zur anderen überströmt. Diese Wärmemenge berechnete Péclet andrerseits aus der langsamen Temperaturänderung der einen Wassermasse und ihrem Gewicht; so erhielt er eine Gleichung zur Bestimmung von k. Er fand so aber Werthe, die noch nicht den dritten Theil *der* Werthe ausmachen, die später andere genauere Methoden ergeben haben. Der Grund davon war der, dass die Temperaturen der Grundflächen der Platten auch nicht näherungsweise mit den mittleren Temperaturen der beiden Wassermassen übereinstimmten. Dieses Beispiel zeigt besonders auffallend die Unzulässigkeit einer Annahme, die nicht selten bei Wärmeversuchen gemacht ist und die zu machen allerdings sehr nahe liegt.

§ 2.

Wir wollen jetzt die Voraussetzung fallen lassen, dass der Zustand ein stationärer ist, aber k, ebenso wie c und μ als constant, und ϑ als unabhängig von x und y zu betrachten fortfahren. Die Differentialgleichung für ϑ ist dann

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2},$$

wo $a^2 = \frac{k}{c\mu} =$ const. ist. Mit dieser Gleichung werden wir uns längere Zeit zu beschäftigen haben; die wichtigsten Folgerungen, die wir aus ihr ziehen werden, sind zuerst von Fourier in seiner *Théorie analytique de la chaleur* ausgesprochen; zum grössten Theile finden sie sich auch entwickelt in den von Hattendorf herausgegebenen Vorlesungen Riemann's über partielle Differentialgleichungen.

Wir suchen particuläre Lösungen. Eine solche haben wir in

$$\vartheta = e^{\alpha t + \beta z},$$

wenn $\alpha = a^2\beta^2$ ist.

Demgemäss können wir setzen

$$\alpha = \frac{2\pi}{T} i, \quad \beta = -\frac{1}{a}\sqrt{\frac{\pi}{T}}(1+i), \quad i = \sqrt{-1}.$$

Der Ausdruck von ϑ ist dann complex; man erhält eine reelle Lösung der Differentialgleichung, wenn man seinen reellen Theil gleich ϑ setzt. Dadurch wird

$$\vartheta = e^{-\frac{1}{a}\sqrt{\frac{\pi}{T}} \cdot z} \cos \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{z}{2a}\sqrt{\frac{T}{\pi}}\right).$$

In jedem Punkte ist hiernach ϑ eine periodische Function von t. Die Dauer der Periode ist T. Es ist

$$\text{für} \quad z = 0 \qquad \vartheta = \cos \frac{2\pi t}{T},$$
$$z = \infty \qquad \vartheta = 0.$$

Sind in diesen Ebenen diese Bedingungen hinreichend lange erfüllt, so wird dazwischen ϑ jener Gleichung gemäss sich ändern.

Es lässt sich hiervon eine Anwendung auf die *Erde* machen. In den oberen Erdschichten wechselt die Temperatur ähnlich wie in der Atmosphäre. Strenge genommen sind diese Temperaturänderungen äusserst verwickelt; in roher Annäherung wird man aber sagen dürfen, dass die Temperatur in einem Punkte der Erdoberfläche eine tägliche und eine jährliche Periode hat und in jeder dieser Perioden nach dem Sinusgesetz (oder, was dasselbe ist, nach dem Cosinusgesetz) sich ändert. In grosser Tiefe ist die Temperatur constant. In jeder Tiefe z finden nach unserer Formel dann dieselben Perioden statt, aber die Amplituden der Schwankungen und die Zeiten der Maxima und Minima sind von der Tiefe z abhängig. Nach der Formel verhält sich die Amplitude in der Tiefe z zu der an der Oberfläche wie

$$e^{-\frac{1}{a}\sqrt{\frac{\pi}{T}} \cdot z} \text{ zu } 1,$$

und die Verspätung des Eintritts eines Maximums oder Minimums ist

$$\frac{z}{2a}\sqrt{\frac{T}{\pi}},$$

so dass, wie man sagen kann, jedes Maximum oder Minimum sich mit der Geschwindigkeit

$$2a\sqrt{\frac{\pi}{T}}$$

in die Tiefe fortpflanzt. Diese Geschwindigkeit der Wärmewellen und das Amplitudenverhältniss für eine gewisse Tiefe sind wesentlich von der Dauer der Periode T abhängig. Für die *tägliche* Periode ist nach Beobachtungen von Quetelet*) in Brüssel jene

*) Schmid, Meteorologie p. 172.

Geschwindigkeit nahe gleich 1, wenn 1 Tag = 1 und 1 m = 1. Daraus folgt

$$a = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}.$$

Nach demselben Beobachter war das Amplitudenverhältniss

$$\text{für} \quad z = 0{,}2 \text{ m} \qquad \text{gleich } \frac{1}{6}.$$

Aus der obigen Formel und dem genannten Werthe von a ergiebt sich dasselbe gleich

$$\frac{1}{3{,}5}.$$

Diese Zahlen stimmen freilich schlecht überein; sie sind aber doch von derselben Grössenordnung und die Beobachtungen gewährten nur eine sehr geringe Genauigkeit. Zuverlässiger schon sind die Messungen, die sich auf die jährliche Periode beziehen. Bei derselben Zeiteinheit hat man hier

$$T = 365{,}25$$

$$\sqrt{T} = 19 \text{ circa.}$$

Quetelet fand hier die Geschwindigkeit gleich

1 Par. Fuss in 7 Tagen,

d. h. gleich

0,0464 m in 1 Tag.

Berechnet man hiermit die Geschwindigkeit für die tägliche Periode, so ergiebt sich diese gleich

$$19 \,.\, 0{,}0464 \text{ m} = 0{,}882 \text{ m in 1 Tag,}$$

in genügender Uebereinstimmung mit dem direct gefundenen Werthe von 1 m in 1 Tag. Berechnet man für verschiedene Tiefen das Amplitudenverhältniss für die jährliche Periode mit der für diese angegebenen Geschwindigkeit, so findet man Werthe, die mit den beobachteten bis auf wenige Zehntel von 1° C stimmen. Quetelet fand:

Tiefe		Jährliche Schwankung
0,188 m	= 0,58 Par. Fuss	13°,28
0,75	2,31	11,35
1,95	6,00	7,59
3,90	12,00	4,49
7,80	24,00	1,43

Nach unserer Gleichung findet bei hinreichender Tiefe immer und überall dieselbe Temperatur statt. Dass in einer Tiefe von mehr als etwa 20 m die zeitlichen Temperaturänderungen unmerklich sind, hat die Beobachtung bestätigt; sie hat aber gezeigt, dass die Temperatur mit wachsendem z langsam steigt, etwa um 1° C in einer Tiefe von

25 m.*) Das ist eine Folge der hohen Temperatur, die einst die ganze Erde gehabt hat.

Ein zweites particuläres Integral unserer Differentialgleichung wird uns zu diesem Gegenstande zurückführen und zeigen, welcher Schluss sich an dieses numerische Resultat knüpfen lässt.

§ 3.

Wir setzen nunmehr

$$x = \frac{z}{\sqrt{t}}$$

und untersuchen, ob es eine Lösung unserer Differentialgleichung giebt, die eine Function der *einen* Variabeln x ist. Für eine solche ist

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = -\frac{1}{2}\frac{z}{t\sqrt{t}}\frac{d\vartheta}{dx},$$

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial z} = \frac{1}{\sqrt{t}}\frac{d\vartheta}{dx},$$

$$\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2} = \frac{1}{t}\frac{d^2\vartheta}{dx^2},$$

woraus folgt

$$\frac{d^2\vartheta}{dx^2} = -\frac{x}{2a^2}\frac{d\vartheta}{dx},$$

eine Gleichung, der genügt werden kann, wenn ϑ passend als Function von x bestimmt wird. Sie lässt sich schreiben:

$$d \log \frac{d\vartheta}{dx} = -\frac{x\,dx}{2a^2}.$$

Ein particuläres Integral hiervon ist

$$\log \frac{d\vartheta}{dx} = -\frac{x^2}{4a^2}$$

oder

$$\frac{d\vartheta}{dx} = e^{-\frac{x^2}{4a^2}},$$

also

$$\vartheta = \int_0^x e^{-\frac{x^2}{4a^2}}\,dx = \int_0^{\frac{z}{\sqrt{t}}} e^{-\frac{x^2}{4a^2}}\,dx.$$

Das allgemeine Integral erhält man, wenn man diesem Ausdrucke von ϑ eine multiplicative und eine additive willkührliche Constante hinzufügt. Schreibt man x für $\frac{x}{2a}$, so hat man hiernach das particuläre Integral**)

*) Schmid, a. a. O. p. 93.

**) Kramp, Analyse des réfractions astronomiques et terrestres. Strasbourg 1799.

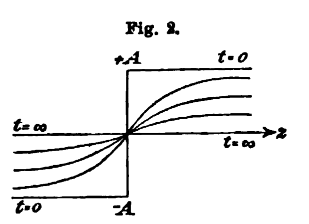
$$\vartheta = A \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{z}{2a\sqrt{t}}} e^{-x^2} dx.$$

Der Factor $\frac{2}{\sqrt{\pi}}$ ist hier hinzugefügt, damit die Constante A eine einfache Bedeutung erhalte. Es ist nämlich*)

$$\int_0^\infty e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

und daher A gleich dem Werthe von ϑ für $t = 0$ und irgend einen positiven Werth von z. Für $t = 0$ und negative Werthe von z ist $\vartheta = -A$; für $t = 0$ und $z = 0$ ist ϑ unbestimmt; für $z = 0$ ist, wenn t von 0 verschieden, $\vartheta = 0$. Wir wollen annehmen, dass unser Körper den Theil des Raumes erfüllt, für den z positiv ist. Der für ϑ aufgestellte Ausdruck gilt dann für positive Werthe von t, wenn bis $t = 0$ in dem Körper überall $\vartheta = A$ ist und im Augenblick $t = 0$ die Fläche $z = 0$ auf die Temperatur Null gebracht und diese Temperatur hier erhalten wird.

Fig. 2.



Wir knüpfen hieran eine Betrachtung, die sich auf die Erde bezieht und die von W. Thomson**) herrührt. Die Erde war einst in feuerflüssigem Zustande mit einer Temperatur über dem Schmelzpunkt der Gesteine. Durch Ausstrahlung in den Weltenraum kühlte die flüssige Lavakugel allmählich sich ab; zuerst erlitten die obersten Schichten eine Temperaturerniedrigung; sie wurden dadurch specifisch schwerer, sanken unter und machten neuen Flüssigkeitstheilchen Platz, die dann ihrerseits abgekühlt wurden. War so die Temperatur an der Oberfläche bis zum Erstarrungspunkt der Lava gesunken, so bildeten sich hier feste Massen, die aber in Folge der Zusammenziehung, die sie beim Erstarren erfahren hatten, untersanken. Dabei sank die Temperatur nicht weiter, indem der Wärmeverlust, der durch die fortdauernde Ausstrahlung stattfand, durch die freiwerdende sogenannte *latente* Schmelzwärme der Gesteine ersetzt wurde. Dieser Process dauerte fort, bis die ganze Erdkugel ein Haufen fester Felsmassen war, die bis zur Oberfläche sich erstreckten, deren Zwischenräume von flüssiger Lava erfüllt waren. Die nun in Folge der Ausstrahlung sich neu bildende feste Kruste konnte nicht mehr untersinken, da sie getragen wurde, und in kurzer Zeit musste diese Kruste die ganze Erdoberfläche ausmachen. Zugleich hörten die

*) Kirchhoff, Vorlesungen über Optik, p. 120. D. H.
**) Trans. Roy. Soc. Edinburgh, 1862.

mächtigen Strömungen auf, die bisher die Wärme aus dem Innern der Erde nach ihrer Oberfläche getragen hatten und die Temperatur dieser Oberfläche musste nun schnell sinken. W. Thomson meint, wenige Wochen hätten hingereicht, um zu bewirken, dass man ungestraft hätte über die Oberfläche gehen können, und in einem Zeitraum von einem Jahre etwa wäre die Temperatur der heutigen fast gleich geworden. Hiernach würde unsere Gleichung für die Erde gelten, wenn wir unter z eine mässige Tiefe unter der Erdoberfläche verstehen, die Zeit von dem Augenblicke an rechnen, wo die Erdoberfläche ganz erstarrt war, die jetzige Temperatur derselben als Null annehmen und durch A die Erstarrungstemperatur geschmolzener Felsmassen bezeichnen, die etwa zu

$$4000^0 \text{ C} = A$$

geschätzt werden kann. Giebt man dieses zu, so erlaubt unsere Gleichung, die Zeit zu berechnen, die vergangen ist, seit die Oberfläche der Erde erstarrte, wenn man die früher erwähnten Angaben über die Zunahme der Temperatur mit der Tiefe in der Erde und über den Werth von a in derselben hinzunimmt. Unsere Gleichung nämlich giebt für $z = 0$

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial z} = \frac{A}{\sqrt{\pi}\, a \sqrt{t}},$$

und nach den früher gemachten Angaben ist, wenn 1 m = 1 und 1 Tag = 1 gesetzt wird,

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial z} = \frac{1^0 \text{ C}}{25}, \quad \text{(S. 16 und 17)}$$

$$a = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}. \quad \text{(S. 16)}$$

Daraus folgt dann

$$\sqrt{t} = 200\,000,$$

$$t = \text{circa 100 Millionen Jahre.}$$

Nur eine rohe Schätzung kann das Resultat sein; W. Thomson meint aber, mit vieler Wahrscheinlichkeit behaupten zu können, dass die gedachte Zeit zwischen 400 und 20 Millionen Jahren liegt.

§ 4.

Wir wollen nun andere Lösungen unserer Differentialgleichung suchen. Wir gehn aus von der eben behandelten

$$\vartheta = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{z}{2a\sqrt{t}}} e^{-x^2}\, dx.$$

Wir können dieselbe auch auf den Fall beziehen, dass der Körper den ganzen Raum erfüllt, also z von $-\infty$ bis $+\infty$ variirt; die Zeit aber müssen wir positiv annehmen, widrigenfalls der Werth

von ϑ imaginär werden würde. Den angegebenen speciellen Werth von ϑ wollen wir durch $\varphi(z, t)$ oder kürzer durch φ bezeichnen, also

$$\varphi(z, t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{z}{2a\sqrt{t}}} e^{-x^2} dx$$

setzen und annehmen, dass z von $-\infty$ bis $+\infty$, t von 0 bis $+\infty$ variirt. Dann ist φ eine Lösung der Gleichung für ϑ:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2}.$$

Eine Lösung derselben Gleichung ist auch

$$\vartheta = \frac{\partial \varphi}{\partial z},$$

wie durch Differentiation der Gleichung $\frac{\partial \varphi}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2}$ nach z sich ergiebt. Sehen wir zu, auf welche Anfangsvertheilung der Temperatur diese Lösung

$$\vartheta = \frac{\partial \varphi}{\partial z} = \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{t}} \cdot e^{-\frac{z^2}{4a^2 t}}$$

sich bezieht. Zu diesem Zwecke haben wir t unendlich klein zu setzen. Für jeden endlichen Werth von z wird dann $\vartheta = 0$; ist aber z^2 von derselben Ordnung wie t oder kleiner, so wird $\vartheta = \infty$. Dabei ist offenbar

$$\int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} \vartheta \, dz = [\varphi]_{z=-\varepsilon}^{z=+\varepsilon} = 2,$$

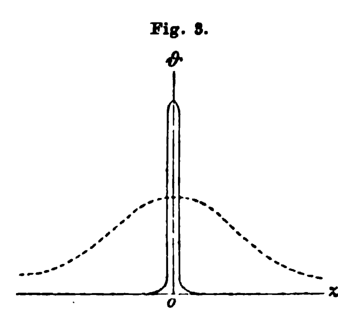


Fig. 3.

wo ε eine beliebig kleine endliche Grösse bedeutet.*) Eine Curve, die für $t = 0$ die Temperatur als Function von z darstellt, fällt also überall mit der Abscissenachse zusammen, ausser bei $z = 0$, wo sie einen unendlich schmalen unendlich hohen Berg bildet, dessen Flächeninhalt aber endlich ist. Im Verlaufe der Zeit flacht dieser Berg sich mehr und mehr ab, wobei sein Gipfel immer bei $z = 0$ bleibt, wo

$$\vartheta = \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{t}};$$

nach unendlich langer Zeit ist überall $\vartheta = 0$. Für irgend einen

*) weil dann $\frac{\varepsilon}{\sqrt{t}} = \infty$. D. H.

endlichen Werth von z findet ein Maximum von ϑ bei einem Werthe von t statt, der durch

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = 0,$$

d. h.

$$\frac{1}{2} t^{-\frac{3}{2}} - \frac{z^2}{4a^2} t^{-\frac{5}{2}} = 0,$$

also

$$t = \frac{z^2}{2a^2}$$

gegeben ist. Der Werth des Maximums ist

$$\sqrt{\frac{2}{\pi e}} \cdot \frac{1}{z}.$$

§ 5.

Die eben discutirte Lösung lässt sich leicht verallgemeinern. Es sei z' irgend eine Constante;

$$\vartheta = \frac{\partial \varphi(z - z', t)}{\partial z} = \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{t}} e^{-\frac{(z-z')^2}{4a^2 t}}$$

ist dann auch eine Lösung unserer Differentialgleichung, und zwar diejenige, für welche die Curve, die die Anfangsvertheilung der Temperatur darstellt, einen Berg darbietet, der bei $z = z'$ statt bei $z = 0$ liegt, aber dieselbe Gestalt wie früher hat.

Multiplicirt man den Ausdruck für ϑ mit einer willkührlichen Constanten C, bildet den so entstehenden Ausdruck für verschiedene Werthe von z' und C und nimmt die Summe, so erhält man wiederum eine Lösung der Differentialgleichung. Eine solche Summe, die aus unendlich vielen Gliedern besteht, oder vielmehr ein Integral, das eine solche Summe ist, lässt sich dem Falle anpassen, dass die Anfangsvertheilung der Temperatur eine ganz beliebige ist.

Es sei Z eine stetige Function von z, Z' die Function, die aus Z entsteht, wenn man darin z' für z setzt; dann ist

$$\vartheta = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} Z' \frac{\partial \varphi(z - z', t)}{\partial z} dz'$$

eine Lösung unserer Differentialgleichung; suchen wir die Anfangsvertheilung der Temperatur. Wir nehmen also t unendlich klein an. Dem z geben wir irgend einen festen Werth. So lange z' einen Werth hat, für den $z - z'$ endlich ist, ist dann $\frac{\partial \varphi(z - z', t)}{\partial z}$ (nach dem dafür aufgestellten Ausdruck) gleich Null. Statt der Grenzen $-\infty$ und $+\infty$ darf daher $z - \varepsilon$ und $z + \varepsilon$ und statt Z' Z ge-

schrieben werden, wo ε eine beliebig kleine endliche Grösse ist. Es ist daher für $t = 0$*)

$$\vartheta = Z \frac{1}{2} \int_{z-\varepsilon}^{z+\varepsilon} \frac{\partial \varphi(z-z', t)}{\partial z} dz' = Z \frac{1}{2} \int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} \frac{\partial \varphi(\zeta, t)}{\partial \zeta} d\zeta,$$

d. h.

$$\vartheta = Z.$$

Die gefundene Lösung wollen wir etwas specialisiren. Wir wollen nämlich annehmen, dass Z für entgegengesetzte Werthe von z entgegengesetzte Werthe hat. Indem man als Integrationsvariable $-z'$ statt z' einführt, erhält man dann

$$\int_{-\infty}^{0} Z' \frac{\partial \varphi(z-z', t)}{\partial z} dz' = -\int_{0}^{\infty} Z' \frac{\partial \varphi(z+z', t)}{\partial z} dz',$$

also

$$\vartheta = \frac{1}{2} \int_{0}^{\infty} Z' \left(\frac{\partial \varphi(z-z', t)}{\partial z} - \frac{\partial \varphi(z+z', t)}{\partial z} \right) dz'.$$

Für $z = 0$ verschwindet der Ausdruck in der Parenthese für jeden Werth von t; für jeden Werth von t ist also $\vartheta = 0$ für $z = 0$; unsere Gleichung gilt also für einen Körper, der durch die Ebene $z = 0$ begrenzt ist, für den, wie wir annehmen wollen, $z > 0$ ist, wenn die Anfangsvertheilung der Temperatur eine beliebige ist und die Temperatur der Grenzfläche $z = 0$ auf Null erhalten wird.

§ 6.

In ähnlicher Weise können wir eine Gleichung ableiten, die für denselben Körper gilt, wenn die Anfangstemperatur überall gleich Null ist und die Temperatur der Grenze $z = 0$ eine beliebige Function der Zeit ist.

Wir haben die Function $\varphi(z, t)$ durch die Gleichung

$$\varphi(z, t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{0}^{\frac{z}{2a\sqrt{t}}} e^{-x^2} dx$$

für *positive* Werthe von t definirt; wir wollen sie nun auch für *negative* definiren, indem wir für solche (und für positive Werthe von z, die wir allein in Betracht ziehen) setzen

$$\varphi(z, t) = 1.$$

Für irgend einen endlichen Werth von z ist dann φ stetig bei $t = 0$,

*) Dabei ist zu berücksichtigen, dass

$$\frac{\partial \varphi(z-z', t)}{\partial z} = -\frac{\partial \varphi(z-z', t)}{\partial z'}. \quad \text{D. H.}$$

und auch alle Differentialquotienten von φ nach t und z sind hier stetig, nämlich gleich Null, da für $t > 0$ in jedem dieser Differentialquotienten der Factor

$$e^{-\frac{z^2}{4a^2t}}$$

vorkommt, der mit irgend einer reciproken Potenz von t multiplicirt für $t = +0$ verschwindet. Die Lösung unserer Differentialgleichung

$$\vartheta = \varphi,$$

die wir für positive Werthe von t discutirt haben, gilt dann von $t = -\infty$ bis $t = +\infty$; sie drückt aus, dass bis $t = 0$ überall $\vartheta = 1$ ist.

Eine andere Lösung ist daher:

$$\vartheta = \frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\frac{1}{2a\sqrt{\pi}} \frac{z}{t^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{z^2}{4a^2t}}, \quad \text{wenn } t > 0,$$

$$= 0 \qquad\qquad , \quad \text{wenn } t < 0.$$

Ist z unendlich klein, so ist für jeden endlichen Werth von t $\vartheta = 0$; ist t unendlich klein, so ist für jeden endlichen Werth von z $\vartheta = 0$; sind z und t unendlich klein, so wird ϑ unbestimmt und hat alle Werthe zwischen 0 und $-\infty$. Die Gleichung $\vartheta = \frac{\partial \varphi}{\partial t}$ gilt daher, wenn der Körper bis zur Zeit $t = 0$ überall die Temperatur Null hat und an der Oberfläche $z = 0$ im Augenblicke $t = 0$ eine unendliche Temperaturerniedrigung hervorgebracht, gleich darauf aber die Temperatur Null wieder hergestellt und erhalten wird.

Allgemeinere Lösungen, die alle die Eigenschaft haben, dass $\vartheta = 0$ ist für $t = 0$ bei jedem endlichen Werthe von z, sind

$$\vartheta = C \frac{\partial \varphi(z, t - t')}{\partial t},$$

$$\vartheta = \sum C \frac{\partial \varphi(z, t - t')}{\partial t},$$

wobei $t' > 0$ (dann ist nämlich $t - t' < 0$ für $t = 0$),

und
$$\vartheta = -\int_0^{+\infty} T' \frac{\partial \varphi(z, t - t')}{\partial t} dt',$$

wo T eine willkührliche Function von t, T' dieselbe Function von t' bedeuten soll. Suchen wir den Werth von ϑ für $z = 0$. Wenn $t - t'$ endlich ist, so ist hierfür:

$$\frac{\partial \varphi(z, t - t')}{\partial t} = 0,$$

also ist für $z = 0$

$$\vartheta = -T \int_{t-\varepsilon}^{t+\varepsilon} \frac{\partial \varphi(z, t - t')}{\partial t} dt'$$

$$= -T[\varphi(0, t)]_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} = T.$$

Der für ϑ aufgestellte Ausdruck kann dadurch noch geändert werden, dass als obere Grenze t statt ∞ geschrieben wird, da $\frac{\partial\varphi}{\partial t}$ für negative Werthe des zweiten Arguments verschwindet.

Vereinigen wir die beiden Lösungen, die wir gefunden haben, so erhalten wir

$$\vartheta = -\int_0^t T' \frac{\partial\varphi(z, t-t')}{\partial t}\, dt'$$

$$+ \frac{1}{2}\int_0^\infty Z'\left(\frac{\partial\varphi(z-z', t)}{\partial z} - \frac{\partial\varphi(z+z', t)}{\partial z}\right) dz'$$

als den Ausdruck der Temperatur in dem Falle, dass

$$\text{für } t = 0 \quad \vartheta = Z$$

$$\text{und für } z = 0 \quad \vartheta = T$$

ist, wenn $t > 0$ und $z > 0$.

Dritte Vorlesung.

Strahlung von der Oberfläche gegen eine Umgebung von der Temperatur Null, bei Anfangs gleichmässiger Temperatur. — Der Körper ist durch zwei Ebenen begrenzt. — Eindeutigkeit der Lösung. — Die Grenztemperatur ist Null, bei beliebigem Anfangszustand. — An der Grenze findet Strahlung statt. — Cylindrischer Stab von unendlich kleinem Querschnitt. — Stationärer Zustand. Methode von Desprez, Wiedemann und Franz. — Nichtstationärer Zustand. Methode von F. Neumann. Vorgänge für späte Zeiten. — Gekrümmter, ringförmiger unendlich dünner Stab.

§ 1.

Wir wollen jetzt den Fall untersuchen, dass unser Körper, der den Raum von $z = 0$ bis $z = +\infty$ erfüllt, bis zur Zeit $t = 0$ überall die Temperatur 1 besitzt und in diesem Augenblicke aus seiner Oberfläche $z = 0$ seine Wärme gegen eine Umgebung von der Temperatur Null auszustrahlen beginnt, wobei dann bei $z = \infty$ immer die Temperatur 1 erhalten bleiben wird. Es muss dann sein:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2}$$

und

$$\text{für } t = 0 \qquad \vartheta = 1$$

$$\text{für } z = 0 \qquad k \frac{\partial \vartheta}{\partial z} = h \vartheta,$$

wo h die äussere Leitungsfähigkeit ist, oder

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial z} = b \vartheta,$$

wo $b = \frac{h}{k}$ ist,

endlich

$$\text{für } z = \infty \qquad \vartheta = 1.$$

Die Aufgabe, diesen Gleichungen gemäss ϑ zu bestimmen, lässt sich auf eine Aufgabe zurückführen, deren Lösung wir bereits kennen. Setzen wir nämlich

$$\vartheta - \frac{1}{b} \frac{\partial \vartheta}{\partial z} = V,$$

so muss

$$\frac{\partial V}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$$

sein und

$$\text{für } t = 0 \quad V = 1,$$
$$\text{für } z = 0 \quad V = 0,$$
$$\text{für } z = \infty \quad V = 1.$$

Allen diesen Bedingungen wird nach unseren früheren Betrachtungen genügt durch

$$V = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{z}{2a\sqrt{t}}} e^{-x^2}\, dx.$$

Um aus V ϑ zu bestimmen, dient die gewöhnliche Differentialgleichung

$$\vartheta - \frac{1}{b} \frac{\partial \vartheta}{\partial z} = V$$

und die Bedingung, dass

$$\text{für } z = \infty \quad \vartheta = 1$$

sein soll. Um demgemäss ϑ zu bestimmen, hat man bekanntlich in dem Integral der Gleichung

$$\vartheta - \frac{1}{b} \frac{\partial \vartheta}{\partial z} = 0,$$

nämlich

$$\vartheta = C \cdot e^{bz},$$

die Constante der Integration C als Function von z zu betrachten; zu ihrer Bestimmung ergiebt sich

$$-\frac{1}{b} \frac{dC}{dz} e^{bz} = V,$$

also

$$\frac{dC}{dz} = -be^{-bz} V$$

und

$$\vartheta = be^{bz} \left(\int_z^\infty V e^{-bz} dz + \text{const.} \right).$$

Die Grösse const. ist gleich Null. Denn für $z = \infty$ ist $V = 1$, also

$$\int_z^\infty V e^{-bz}\, dz = \int_z^\infty e^{-bz} dz = \frac{1}{b} e^{-bz}$$

und daher genügt

$$\vartheta = be^{bz} \int_z^\infty V e^{-bz} dz$$

der Bedingung, dass $\vartheta = 1$ für $z = \infty$.

Das hier vorkommende Integral gestalten wir um. Da

$$e^{-bz} dz = -\frac{1}{b} d(e^{-bz}),$$

so ist

$$\int V e^{-bz} dz = -\frac{1}{b} e^{-bz} V + \frac{1}{b} \int e^{-bz} \frac{\partial V}{\partial z} dz,$$

also

$$b \int_z^\infty V e^{-bz} dz = e^{-bz} V + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty e^{-\frac{z^2}{4a^2 t} - bz} \frac{dz}{2a\sqrt{t}}.$$

Nun ist

$$\frac{z^2}{4a^2 t} + bz = \left(\frac{z}{2a\sqrt{t}} + ab\sqrt{t}\right)^2 - a^2 b^2 t;$$

setzt man unter dem zweiten Integralzeichen

$$x = \frac{z}{2a\sqrt{t}} + ab\sqrt{t},$$

und schreibt man für V seinen Werth, so erhält man

$$\vartheta = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left\{ \int_0^{\frac{z}{2a\sqrt{t}}} e^{-x^2} dx + e^{bz + a^2 b^2 t} \int_{\frac{z}{2a\sqrt{t}} + ab\sqrt{t}}^\infty e^{-x^2} dx \right\}.$$

Für $z = 0$ ist hiernach

$$\vartheta = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{a^2 b^2 t} \int_{ab\sqrt{t}}^\infty e^{-x^2} dx.$$

Sehen wir zu, wie sich dieser Ausdruck für sehr *grosse* Werthe von t gestaltet. Es ist

$$\int e^{-x^2} x^n dx = -\frac{1}{2} \int x^{n-1} d(e^{-x^2})$$

$$= -\frac{1}{2} x^{n-1} e^{-x^2} + \frac{n-1}{2} \int e^{-x^2} x^{n-2} dx,$$

also

$$\int_x^\infty e^{-x^2} x^n dx = \frac{1}{2} x^{n-1} e^{-x^2} + \frac{n-1}{2} \int_x^\infty e^{-x^2} x^{n-2} dx.$$

Setzt man hier $n = 0, -2, -4$, etc., so ergiebt sich

$$\int_x^\infty e^{-x^2} dx = \frac{e^{-x^2}}{2} \left\{ \frac{1}{x} - \frac{1}{2} \frac{1}{x^3} + \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{1}{x^5} - \cdots \right\}.$$

Das ist eine *semiconvergente* Reihe.*) Aus ihr folgt für $t = \infty$ und $z = 0$

$$\vartheta = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{ab\sqrt{t}},$$

und da

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial z} = b\vartheta$$

---

*) Vgl. G. Kirchhoff, Optik, p. 126. D. H.

ist, so folgt

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial z} = \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{t}},$$

also *unabhängig von b oder h*, so gross als ob b oder h unendlich gross wäre, in welchem Falle für $z = 0$ $\vartheta = 0$ sein müsste, welche Grenzbedingung wir früher untersucht haben. In Bezug auf den Zeitpunkt, in dem die Oberfläche der Erde erstarrt ist, giebt also die jetzt verfolgte Hypothese, welches auch der Werth von h sei, aus dem gemessenen $\frac{\partial \vartheta}{\partial z}$ dasselbe Resultat wie die frühere.

§ 2.

Wir wollen nun annehmen, dass unser Körper durch die *zwei* Ebenen

$$z = 0 \quad \text{und} \quad z = l$$

begrenzt sei. Es kann dann ϑ für jeden dieser beiden Werthe von z als Function von t und für $t = 0$ als Function von z in dem Intervalle von $z = 0$ bis $z = l$ beliebig gegeben sein. Diese drei Bedingungen bestimmen im Verein mit

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2}$$

die Function ϑ *eindeutig*. Ich will das zuerst nachweisen mit Hilfe einer Methode, die in ähnlichen Fällen oft anwendbar ist. Es soll gezeigt werden, dass die Differenz zweier Lösungen dieser Gleichung gleich Null sein muss.

Es sei u eine solche Differenz; dann muss sein

$$\frac{\partial u}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial z^2},$$

$$\begin{array}{llll} \text{für } t = 0 & \text{und} & 0 < z < l & u = 0, \\ \text{für } z = 0 & \text{und} & t > 0 & u = 0, \\ \text{für } z = l & \text{und} & t > 0 & u = 0. \end{array}$$

Multipliciren wir die Differentialgleichung mit

$$u\, dt\, dz$$

und integriren von 0 bis t und von 0 bis l. Die linke Seite der Gleichung wird dann

$$\frac{1}{2}\int_0^l u^2 dz,$$

da für $t = 0$ $u = 0$ sein soll. Um die rechte zu bilden, benutzen wir, dass

$$\int u \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} dz = u \frac{\partial u}{\partial z} - \int \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2 dz,$$

also, da u für $z = 0$ und für $z = l$ verschwindet,

$$\int_0^l u \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} dz = -\int_0^l \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2 dz.$$

Hiernach ist die entstehende Gleichung

$$\frac{1}{2}\int_0^l u^2 dz + a^2 \int_0^t dt \int_0^l \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2 dz = 0,$$

aus welcher folgt

$$u = 0.$$

§ 3.

Wir untersuchen nun zuerst den Fall, dass für die beiden Ebenen

$$z = 0 \quad \text{und} \quad z = l$$

immer

$$\vartheta = 0$$

ist. Eine Lösung von

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2},$$

die dieser Bedingung genügt, ist

$$\vartheta = \sum A_n e^{-\left(\frac{n\pi a}{l}\right)^2 t} \sin\left(\frac{n\pi}{l} z\right),$$

wo n eine ganze positive Zahl und A_n eine willkührliche Constante ist. Soll

$$\text{für } t = 0 \quad \vartheta = Z$$

sein, so muss

$$Z = \sum A_n \sin\left(\frac{n\pi}{l} z\right)$$

sein. Da nun, falls n und n' verschieden:

$$\int_0^l \sin\left(\frac{n\pi}{l} z\right) \sin\left(\frac{n'\pi}{l} z\right) dz = 0,$$

und

$$\int_0^l \sin^2\left(\frac{n\pi}{l} z\right) dz = \frac{l}{2},$$

so ist

$$A_n = \frac{2}{l}\int_0^l Z \sin\left(\frac{n\pi}{l} z\right) dz$$

zu setzen. Die Reihe für Z ist immer convergent und gültig für jeden Werth von z, der zwischen 0 und l liegt, wenn Z, wie wir annehmen, stetig und endlich ist; für $z = 0$ und $z = l$ gilt sie aber nur, wenn hier $Z = 0$ ist. Je grösser t, um so schneller convergirt die Reihe für ϑ.

Es sei $Z = 1$; dann wird

$$A_n = \frac{4}{n\pi}, \text{ wenn } n \text{ ungerade,}$$
$$= 0, \quad \text{wenn } n \text{ gerade ist,}$$

und daher

$$Z = \frac{4}{\pi}\left[\sin\left(\frac{\pi}{l}z\right) + \frac{1}{3}\sin\left(\frac{3\pi}{l}z\right) + \frac{1}{5}\sin\left(\frac{5\pi}{l}z\right) + \cdots\right]$$

und

$$\vartheta = \frac{4}{\pi}\left[e^{-\left(\frac{\pi a}{l}\right)^2 t}\sin\left(\frac{\pi}{l}z\right) + \frac{1}{3}e^{-9\left(\frac{\pi a}{l}\right)^2 t}\sin\left(\frac{3\pi}{l}z\right)\right.$$
$$\left. + \frac{1}{5}e^{-25\left(\frac{\pi a}{l}\right)^2 t}\sin\frac{5\pi}{l}z + \cdots\right],$$

eine Reihe, die um so schneller convergirt, je grösser t und je kleiner l ist. Durch Differentiation derselben folgt

$$\frac{\partial\vartheta}{\partial z} = \frac{4}{l}\left[e^{-\left(\frac{\pi a}{l}\right)^2 t}\cos\left(\frac{\pi}{l}z\right) + e^{-9\left(\frac{\pi a}{l}\right)^2 t}\cos\left(\frac{3\pi}{l}z\right) + \cdots\right].$$

Diese Reihe ist eine der nach Jacobi sogenannten Θ-Functionen, auf welche die elliptischen Functionen sin am, cos am, Δam zurückführbar sind. Man kann sie transformiren in eine Reihe, die um so schneller convergirt, je grösser l und je kleiner t ist. Setzt man in der transformirten Reihe $l = \infty$, so kommt man zu den Ausdrücken für $\frac{\partial\vartheta}{\partial z}$ und ϑ, die wir bei der Annahme, dass der Körper sich in die Unendlichkeit erstreckt, entwickelt haben.

§ 4.

Nun wollen wir den Fall untersuchen, dass

$$\text{für } z = 0 \quad \frac{\partial\vartheta}{\partial z} = +b\vartheta,$$
$$\text{für } z = l \quad \frac{\partial\vartheta}{\partial z} = -b\vartheta$$

ist, wo $b = \frac{h}{k}$, wie früher (S. 25). Eine particuläre Lösung von

$$\frac{\partial\vartheta}{\partial t} = a^2\frac{\partial^2\vartheta}{\partial z^2},$$

die der ersten Bedingung genügt, ist

$$\vartheta = e^{-\alpha^2 a^2 t}\left(\cos\alpha z + \frac{b}{\alpha}\sin\alpha z\right),$$

wo α eine beliebige positive Grösse. Die zweite Grenzbedingung giebt für α

$$\operatorname{tang}\alpha l = \frac{2\alpha b}{\alpha^2 - b^2}$$

oder, wenn

$$\alpha l = x$$

gesetzt wird,

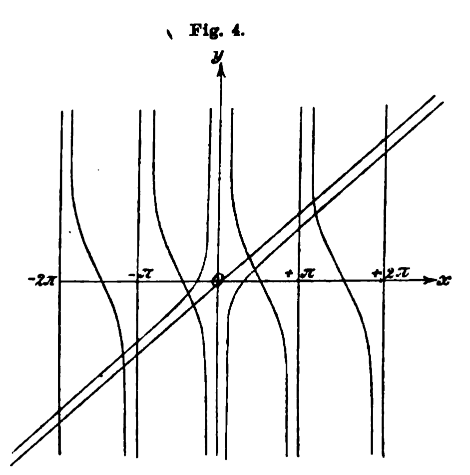
$$\frac{2}{\operatorname{tang} x} = \frac{x}{bl} - \frac{bl}{x},$$

wo die Wurzel $x = 0$, d. h. $\alpha = 0$ aber auszuschliessen ist, da die Gleichung ursprünglich lautet

$$-\alpha \sin \alpha l + b \cos \alpha l = -b\left(\cos \alpha l + \frac{b}{\alpha} \sin \alpha l\right),$$

welche durch $\alpha = 0$ nur erfüllt wird, wenn $2 = -bl$, was nicht sein kann, da bl positiv ist. Um ein Urtheil über die Lage der Wurzeln der für x aufgestellten Gleichung zu gewinnen, construiren wir die Curven

Fig. 4.



$$\frac{2}{\operatorname{tang} x} = y$$

und

$$\frac{x}{bl} - \frac{bl}{x} = y,$$

von denen die zweite eine Hyperbel ist, deren Mittelpunkt der Anfangspunkt und deren eine Asymptote die y-Achse ist. Die Werthe von x, die den Durchschnitten entsprechen, sind die Wurzeln jener Gleichung. Die negativen Wurzeln sind den positiven absolut gleich; die letzteren liegen zwischen 0 und π, π und 2π, etc.*) Im Intervall von $n\pi$ bis $(n+1)\pi$ ist nur *eine* Wurzel vorhanden, denn dafür ist stets

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{2}{\operatorname{tang} x}\right) < 0$$

und

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{x}{bl} - \frac{bl}{x}\right) > 0.$$

Die beiden Curven können sich also nur einmal treffen.

Es seien $\alpha_1, \alpha_2, \ldots$ der Grösse nach geordnet die den positiven Wurzeln entsprechenden Werthe von α. Allen ausgesprochenen Bedingungen wird dann genügt durch

$$\vartheta = \sum A_n e^{-\alpha_n^2 a^2 t} Z_n,$$

wo

$$Z_n = \cos \alpha_n z + \frac{b}{\alpha_n} \sin \alpha_n z.$$

---

*) Da in jedem dieser Intervalle das y der ersten Gleichung alle Werthe zwischen $+\infty$ und $-\infty$ annimmt. D. H.

Soll für $t = 0$ $\vartheta = Z$ sein, so lässt sich auch dieser Bedingung genügen, falls sich Z in der Form

$$Z = \sum A_n Z_n$$

darstellen lässt. Diese Möglichkeit vorausgesetzt, findet man die Coefficienten A mit Hilfe des Satzes, dass

$$\int_0^l Z_n Z_m \, dz = 0,$$

wenn n von m verschieden ist.*) Der Beweis dieses Satzes ist der folgende. Es ist

$$\frac{d^2 Z_m}{dz^2} = -\alpha_m^2 Z_m,$$

$$\frac{d^2 Z_n}{dz^2} = -\alpha_n^2 Z_n;$$

daher

$$-\alpha_m^2 \int_0^l Z_n Z_m \, dz = \int_0^l Z_n \frac{d^2 Z_m}{dz^2} \, dz = \left[Z_n \frac{dZ_m}{dz} \right]_0^l - \int_0^l \frac{dZ_n}{dz} \frac{dZ_m}{dz} \, dz;$$

folglich

$$(\alpha_n^2 - \alpha_m^2) \int_0^l Z_n Z_m \, dz = \left[Z_n \frac{dZ_m}{dz} - Z_m \frac{dZ_n}{dz} \right]_0^l.$$

Da aber für $z = 0$

$$\frac{dZ_m}{dz} = b Z_m,$$

$$\frac{dZ_n}{dz} = b Z_n,$$

und für $z = l$

$$\frac{dZ_m}{dz} = -b Z_m,$$

$$\frac{dZ_n}{dz} = -b Z_n,$$

so verschwindet die rechte Seite; es verschwindet also das Integral, da $\alpha_n^2 - \alpha_m^2$ nicht gleich Null ist.

Bei der Berechnung von A_n wird noch gebraucht, dass

$$\int_0^l Z_n Z_n \, dz = \frac{\alpha_n^2 + b^2}{2\alpha_n^2} \, l + \frac{b}{\alpha_n^2}.$$

Man kann dies auf folgendem Wege ableiten. Es ist, ähnlich wie oben:

---

*) Man multiplicirt nämlich die letzte Gleichung für Z mit Z_n und integrirt auf beiden Seiten nach z von 0 bis l. Dann ist der Ausdruck links bekannt, und auf der rechten Seite fallen alle Coefficienten fort bis auf A_n. D. H.

$$\alpha_n^2 \int_0^l Z_n Z_n dz = -\left[Z_n \frac{dZ_n}{dz}\right]_0^l + \int_0^l \left(\frac{dZ_n}{dz}\right)^2 dz.$$

Aber

$$\frac{dZ_n}{dz} = -\alpha_n \sin \alpha_n z + b \cos \alpha_n z,$$

$$\alpha_n Z_n = +\alpha_n \cos \alpha_n z + b \sin \alpha_n z,$$

also

$$\alpha_n^2 Z_n^2 + \left(\frac{dZ_n}{dz}\right)^2 = \alpha_n^2 + b^2$$

und durch Integration:

$$\alpha_n^2 \int_0^l Z_n^2 dz = +(\alpha_n^2 + b^2)\, l - \int_0^l \left(\frac{dZ_n}{dz}\right)^2 dz,$$

daher durch Addition zur ersten Gleichung:

$$2\alpha_n^2 \int_0^l Z_n^2 dz = (\alpha_n^2 + b^2)\, l - \left[Z_n \frac{dZ_n}{dz}\right]_0^l.$$

Für $z = l$ ist aber

$$\frac{dZ_n}{dz} = -b Z_n,$$

also nach der drittletzten Gleichung:

$$Z_n^2 = 1$$

und folglich:

$$-Z_n \frac{dZ_n}{dz} = b Z_n^2 = b.$$

Für $z = 0$ ist andererseits:

$$Z_n = 1,$$

$$\frac{dZ_n}{dz} = b,$$

also

$$Z_n \frac{dZ_n}{dz} = b,$$

woraus folgt

$$\int_0^l Z_n^2 dz = \frac{\alpha_n^2 + b^2}{2\alpha_n^2}\, l + \frac{b}{\alpha_n^2},$$

wie zu beweisen war.

§ 5.

Wir haben den Körper, in dem wir die Wärmebewegung betrachten, bis jetzt als unbegrenzt in der Richtung der x- und der y-Achse, und ϑ als unabhängig von x und y angenommen.

Als unabhängig von x und y kann man ϑ auch annehmen, wenn der Körper ein Stab von unendlich kleinem Querschnitt ist, der die Richtung der z-Achse hat.

Diesen für Messungen wichtigen Fall wollen wir jetzt ins Auge fassen.

Wir gehen von der Differentialgleichung (S. 13)

$$\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2} = \frac{c\mu}{k} \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \frac{1}{a^2} \frac{\partial \vartheta}{\partial t}$$

und der Grenzbedingung (S. 25)

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial n} = \frac{h}{k} \vartheta = b \vartheta$$

aus, wo n die nach dem Innern des Körpers gerichtete Normale bedeutet und die Temperatur der Umgebung gleich Null gesetzt ist. Der Stab soll cylindrisch sein, $dx\, dy$ ein Element des Querschnitts. Mit diesem multipliciren wir die partielle Differentialgleichung und integriren. Es sei dl ein Element des Umfangs des Querschnitts; dann ist

$$\int \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2} \right) dx\, dy = -\int \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} \cos(nx) + \frac{\partial \vartheta}{\partial y} \cos(ny) \right) dl$$
$$= -\int \frac{\partial \vartheta}{\partial n} dl = -b \int \vartheta\, dl,$$

oder, wenn u der Umfang des Querschnitts, ϑ' die Mitteltemperatur des Umfangs des Querschnitts ist:

$$\int \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2} \right) dx\, dy = -b u \vartheta'.$$

Es sei ferner ϑ'' die Mitteltemperatur des Querschnitts und w seine Fläche; dann ist

$$\int \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2} dx\, dy = w \frac{\partial^2 \vartheta''}{\partial z^2},$$
$$\int \frac{\partial \vartheta}{\partial t} dx\, dy = w \frac{\partial \vartheta''}{\partial t}.$$

Diese Werthe substituire man in die obige Differentialgleichung. Nun benutzen wir die Annahme, dass der Querschnitt unendlich klein ist, und setzen voraus, dass $\frac{\partial \vartheta}{\partial x}$ und $\frac{\partial \vartheta}{\partial y}$ nicht unendlich gross sind; dann sind ϑ' und ϑ'' bis auf unendlich Kleines einander gleich. Schreiben wir für beide ϑ, so erhalten wir

$$\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2} = b \frac{u}{w} \vartheta + \frac{1}{a^2} \frac{\partial \vartheta}{\partial t}$$

oder

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2} - f^2 \vartheta,$$

wenn $f^2 = a^2 b \frac{u}{w} = \frac{h}{c\mu} \frac{u}{w}$ ist.

Ist der Zustand ein stationärer, d. h. $\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = 0$, so ist hiernach

$$\vartheta = A \cdot e^{+\frac{f}{a} z} + B \cdot e^{-\frac{f}{a} z},$$

wo A und B willkürliche Constanten sind. Ist der Stab als unendlich gross in der Richtung der positiven z-Achse zu betrachten, so muss $A = 0$ sein, weil sonst ϑ unendlich gross für $z = \infty$ werden würde, also ist

$$\vartheta = B \cdot e^{-z\frac{f}{a}} = B \cdot e^{-z\sqrt{\frac{h}{k}\frac{u}{w}}}.$$

Auf dieser Gleichung beruht eine Methode, die zuerst von Desprez, dann von Wiedemann und Franz benutzt ist, zur Bestimmung der Verhältnisse der inneren Leitungsfähigkeit verschiedener Metalle. Lange Stäbe von gleichen Dimensionen wurden mit gleichen Ueberzügen (Russ oder Silber) versehen, um h gleich zu machen, und an einem Ende erwärmt; war der Zustand ein stationärer geworden, so wurde an verschiedenen Stellen die Temperatur gemessen; von Desprez durch Thermometer, von Wiedemann und Franz mit Hilfe einer Thermokette. Die Genauigkeit der Methode ist eine sehr beschränkte, da bei ihr $k : h$ gemessen wird und h, dessen Begriff, wie S. 11 bemerkt, durchaus kein scharfer ist, unter scheinbar gleichen Umständen erheblich schwankt.

§ 6.

Eine viel bessere Methode, bei der eben die Schwankungen von h einen geringeren Einfluss ausüben und die daher absolute Bestimmungen von k gewährt, ist von F. Neumann angegeben und beruht auf der Beobachtung des nicht-stationären Zustandes eines Stabes.

Eine Lösung unserer partiellen Differentialgleichung ist offenbar:

$$\vartheta = e^{-\beta t}(A \cos \alpha z + B \sin \alpha z),$$

falls

$$\beta = a^2 \alpha^2 + f^2.$$

Für die Enden des Stabes sei $z = 0$ und $z = l$ $(l > 0)$; dann soll nach der Grenzbedingung sein:

$$\text{für } z = 0 \qquad \frac{\partial \vartheta}{\partial z} = + b\vartheta,$$

$$\text{für } z = l \qquad \frac{\partial \vartheta}{\partial z} = - b\vartheta;$$

diesen Bedingungen wird genügt durch

$$\vartheta = \sum_1^\infty A_n e^{-\beta_n t}\left(\cos \alpha_n z + \frac{b}{\alpha_n} \sin \alpha_n z\right),$$

wenn

$$\operatorname{tang} \alpha_n l = \frac{2\alpha_n b}{\alpha_n^2 - b^2},$$

$$\beta_n = a^2 \alpha_n^2 + f^2,$$

wo $\alpha_0 = 0$ ausgeschlossen ist, und $0 < \alpha_1 < \alpha_2 < \alpha_3 < \ldots$ (vgl.

S. 31). Diese Lösung lässt sich einem beliebigen Anfangszustande anpassen, vorausgesetzt, dass ϑ für $t = 0$ sich in eine gewisse Reihe (die wir schon früher betrachtet haben) entwickeln lässt.

Bilden wir ϑ_0 und ϑ_l, d. h. die Werthe von ϑ für $z = 0$ und $z = l$. Setzen wir, wie S. 31,

$$Z_n = \cos \alpha_n z + \frac{b}{\alpha_n} \sin \alpha_n z,$$

so ist für $z = 0$ $Z_n = 1$. Wir haben bereits S. 33 bewiesen, dass für $z = l$ $Z_n^2 = 1$ ist; bestimmen wir noch das Vorzeichen von Z_n für $z = l$. Es ist für diesen Werth von z

$$Z_n = \left(\frac{b}{\alpha_n} + \frac{\alpha_n^2 - b^2}{2\alpha_n b}\right) \sin \alpha_n l$$

$$= \frac{\alpha_n^2 + b^2}{2\alpha_n b} \sin \alpha_n l.$$

Nun liegt, wie wir gesehen haben, $\alpha_1 l$ zwischen 0 und π, $\alpha_2 l$ zwischen π und 2π, u. s. f.; daraus folgt, dass $\sin \alpha_1 l$, $\sin \alpha_3 l, \ldots$ positiv, $\sin \alpha_2 l$, $\sin \alpha_4 l, \ldots$ negativ ist, also für $z = l$: $Z_1, Z_3, \ldots = +1$ und $Z_2, Z_4, \ldots = -1$. Hiernach haben wir:

$$\frac{\vartheta_0 + \vartheta_l}{2} = A_1 e^{-\beta_1 t} + A_3 e^{-\beta_3 t} + \cdots$$

$$\frac{\vartheta_0 - \vartheta_l}{2} = A_2 e^{-\beta_2 t} + A_4 e^{-\beta_4 t} + \cdots.$$

Nun wächst β_n mit n, weil α_n diese Eigenschaft hat; ist t gross genug, so wird daher bei jedem Anfangszustande

$$\frac{\vartheta_0 + \vartheta_l}{2} = A_1 e^{-\beta_1 t},$$

$$\frac{\vartheta_0 - \vartheta_l}{2} = A_2 e^{-\beta_2 t}$$

sein. Man kann auch β_1 und β_2 in getrennten Versuchsreihen bestimmen und für jede die Erwärmung passend wählen. Es werden diese Gleichungen bei um so kleineren Werthen von t zu gelten beginnen, je näher für $t = 0$ ϑ durch die zwei ersten Glieder seiner Entwickelung dargestellt ist. Auf diesen Gleichungen beruht die Neumann'sche Methode. Der Stab wird an den Enden mit Vorrichtungen versehen, durch welche die Temperaturen dieser gemessen werden können; Neumann wandte Thermoketten an. Nun erwärmte er das eine Ende durch eine Flamme, entfernte die Wärmequelle und begann einige Zeit darauf in gleichen Zeitintervallen ϑ_0 und ϑ_l oder vielmehr $\vartheta_0 + \vartheta_l$ und $\vartheta_0 - \vartheta_l$ zu messen. Diese Messungen liessen erkennen, wann jene Gleichungen Geltung bekommen hatten, und dann β_1 und β_2 berechnen. In ihren Ausdrücken

$$a^2 \alpha_1^2 + f^2 \quad \text{und} \quad a^2 \alpha_2^2 + f^2$$

kommen *zwei* Unbekannte k und h oder a und b vor. Diese lassen

sich aus den Werthen von β_1 und β_2 berechnen. Diese Rechnung wird dadurch verwickelter, dass α_1 und α_2 nicht unmittelbar gegeben sind, sondern von b durch die Gleichungen

$$\operatorname{tang}\frac{\alpha_1 l}{2} = \frac{b}{\alpha_1}$$

$$\operatorname{tang}\frac{\alpha_2 l}{2} = -\frac{\alpha_2}{b}$$

abhängen.*) Man muss mit einem Näherungswerth für b die Rechnung beginnen. Mit Hülfe desselben berechne man α_1 und α_2, hierauf aus den Gleichungen für β_1 und β_2 a und b, mit den so gefundenen Werthen genauere Werthe für α_1 und α_2, mit diesen wieder genauere für a und b u. s. f.

Man kann die Rechnung wesentlich vereinfachen, wenn man ausser ϑ_0 und ϑ_l auch noch $\vartheta_{\frac{l}{2}}$ beobachtet. Wir haben für $z = \frac{l}{2}$

$$Z_n = \cos\frac{\alpha_n l}{2} + \frac{b}{\alpha_n}\sin\frac{\alpha_n l}{2}.$$

Ist n ungerade, so ist nach den letzten Gleichungen:

$$\frac{b}{\alpha_n} = \operatorname{tang}\frac{\alpha_n l}{2}$$

und daher

$$Z_n = \frac{1}{\cos\frac{\alpha_n l}{2}};$$

ist n gerade, so ist

$$\frac{b}{\alpha_n} = -\frac{1}{\operatorname{tang}\frac{\alpha_n l}{2}},$$

also

$$Z_n = 0.$$

Wir haben daher

$$\vartheta_{\frac{l}{2}} = A_1\frac{e^{-\beta_1 t}}{\cos\frac{\alpha_1 l}{2}} + A_3\frac{e^{-\beta_3 t}}{\cos\frac{\alpha_3 l}{2}} + \cdots$$

und also für hinreichend grosse Werthe von t

$$\frac{\vartheta_0 + \vartheta_l}{2\vartheta_{\frac{l}{2}}} = \cos\frac{\alpha_1 l}{2}.$$

Da $\frac{\alpha_1 l}{2}$ im ersten Quadranten liegt, so findet man hieraus α_1, dann b aus

$$\operatorname{tang}\frac{\alpha_1 l}{2} = \frac{b}{\alpha_1}$$

und α_2 aus

*) Ergiebt sich unmittelbar aus der Gleichung für tang $\alpha_n l$ mit Berücksichtigung der Quadranten, in denen $\frac{\alpha_1 l}{2}$ und $\frac{\alpha_2 l}{2}$ liegen. D. H.

$$\operatorname{tang} \frac{\alpha_2 l}{2} = -\frac{\alpha_2}{b}.$$

Aus

$$\beta_1 = a^2 \alpha_1^2 + f^2,$$
$$\beta_2 = a^2 \alpha_2^2 + f^2$$

findet man dann ohne Weiteres a^2 und f^2 oder k und h.

§ 7.

Wir erwähnen noch eine gleichfalls von Neumann herrührende Modification der eben besprochenen Methode. Zu diesem Zwecke beweisen wir zuerst, dass die von uns für einen *geraden* unendlich dünnen Stab abgeleitete Differentialgleichung auch für einen beliebig gekrümmten gilt.

Wir wollen die Bogenlänge der Linie, welche die Schwerpunkte der Querschnitte enthält, zwischen einem festen und einem variablen Punkte p nennen, $d\tau$ ein Element des Theiles des Stabes zwischen den durch diese Punkte gelegten Querschnitten. Die Gleichung

$$\Delta \vartheta = \frac{c\mu}{k} \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \frac{1}{a^2} \frac{\partial \vartheta}{\partial t}$$

multipliciren wir mit $d\tau$ und integriren. Wir haben, wenn n die innere Normale des Oberflächenelementes ds bedeutet:

$$\int \Delta \vartheta \, d\tau = -\int \frac{\partial \vartheta}{\partial n} ds.$$

Wir berechnen nun zuerst *den* Theil dieses Oberflächen-Integrals, der sich auf die Mantelfläche des Stabes bezieht. Hier ist

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial n} = b \vartheta,$$

also der genannte Theil des Integrals

$$-b \int \vartheta \, ds.$$

Wir nennen ϑ' den Mittelwerth von ϑ in dem Umfange u des einem Werthe von p entsprechenden Querschnitts, so dass wieder:

Fig. 5.

$p=0$ p

$$u \vartheta' = \int \vartheta \, dl.$$

Der Stab soll unendlich dünn, seine Krümmungen aber endlich sein; daraus folgt, dass jener Theil des Oberflächenintegrals

$$-bu \int_0^p \vartheta' \, dp$$

ist.*) Für den durch den Werth von p bestimmten Querschnitt ist bis auf unendlich Kleines

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial n} = -\frac{\partial \vartheta}{\partial p}$$

und daher in Bezug auf ihn

$$-\int \frac{\partial \vartheta}{\partial n}\, ds = \frac{\partial}{\partial p}\int \vartheta\, ds.$$

Nennt man ϑ'' den Mittelwerth von ϑ für die Fläche eines Querschnitts, so dass wieder:

$$w\vartheta'' = \int \vartheta\, ds,$$

so wird

$$-\int \frac{\partial \vartheta}{\partial n}\, ds = w\frac{\partial \vartheta''}{\partial p}.$$

Für den Querschnitt $p = 0$ ist

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial n} = \frac{\partial \vartheta}{\partial p}$$

und daher

$$-\int \frac{\partial \vartheta}{\partial n}\, ds = -w\left(\frac{\partial \vartheta''}{\partial p}\right)_{p=0}.$$

Die Summe dieser zwei auf die Querschnitte $p = 0$ und p bezüglichen Glieder ist daher:

$$-\int \frac{\partial \vartheta}{\partial n}\, ds = w\int_0^p \frac{\partial^2 \vartheta''}{\partial p^2}\, dp.$$

Endlich ist**)

$$\int \frac{\partial \vartheta}{\partial t}\, d\tau = \frac{\partial}{\partial t}\, w\int_0^p \vartheta''\, dp = w\int_0^p \frac{\partial \vartheta''}{\partial t}\, dp.$$

Setzt man nun die zu bildende Gleichung zusammen, so findet man

$$\int_0^p \left(w\,\frac{\partial^2 \vartheta''}{\partial p^2} - b\,u\,\vartheta' - w\,\frac{c\mu}{k}\,\frac{\partial \vartheta''}{\partial t}\right) dp = 0.$$

Erwägt man, dass p beliebig ist, und nimmt an, dass $\vartheta'' - \vartheta'$ unendlich klein ist, so erhält man, wenn ϑ für ϑ' und ϑ'' geschrieben wird,

$$\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial p^2} = b\,\frac{u}{w}\,\vartheta + \frac{1}{a^2}\,\frac{\partial \vartheta}{\partial t}$$

oder

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = a^2\,\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial p^2} - f^2\vartheta;\ \text{w. z. b. w.}$$

---

*) Hier und im Folgenden ist Grösse und Form eines Querschnitts als unabhängig von p vorausgesetzt. D. H.

**) Da $$\int \vartheta\, d\tau = w\int_0^p \vartheta''\, dp.$$ D. H.

Eine Lösung dieser Differentialgleichung ist

$$\vartheta = \sum e^{-\beta_n t} (A_n \cos(\alpha_n p) + B_n \sin(\alpha_n p)),$$

wo α_n beliebig und

$$\beta_n = a^2 \alpha_n^2 + f^2.$$

Nun sei der Stab ein geschlossener Ring von der Länge l; dann muss ϑ in Bezug auf p um l periodisch sein; dem genügen wir, wenn wir

$$\alpha_n = n \frac{2\pi}{l}$$

machen und unter n eine positive ganze Zahl oder Null verstehen. α_n hat jetzt eine andere Bedeutung als früher. Hier erhalten wir für grosse Werthe von t offenbar:

$$\frac{\vartheta_0 + \vartheta_{\frac{l}{2}}}{2} = A_0 e^{-\beta_0 t}$$

$$\frac{\vartheta_0 - \vartheta_{\frac{l}{2}}}{2} = A_1 e^{-\beta_1 t}$$

β_0 und β_1 können gemessen werden, wenn der Ring an einer geeigneten Stelle erwärmt ist; aus

$$\beta_0 = f^2,$$

$$\beta_1 = \left(a \frac{2\pi}{l}\right)^2 + f^2$$

ist dann a und f, also k und h zu berechnen.

Vierte Vorlesung.

Wärmeleitung in einem cylindrischen Stabe von endlichem, rechtwinkligem Querschnitt. — Zerlegung in drei Differentialgleichungen. — Vorgänge für späte Zeiten. — Die isothermen Flächen sind concentrische Kugeln. — Wärmeleitung in einem krystallinischen Medium. — Vereinfachung der Differentialgleichung durch passende Wahl der Coordinaten. — Die isothermen Flächen sind ähnliche Ellipsoide. — Wärmeleitung in einer Krystallplatte.

§ 1.

Wir wollen das Problem der Wärmebewegung in einem Stabe von speciell rechteckigem Querschnitt noch von einer anderen Seite aus angreifen, indem wir von dem Falle ausgehn, dass die Dimensionen des Querschnitts endlich sind.

Wir gehen aus von der Gleichung

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = a^2\left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2}\right)$$

und der Bedingung, dass für die Oberfläche

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial n} = b\vartheta.$$

Der Anfangspunkt der x, y, z sei der eine Eckpunkt des rechtwinkligen Parallelepipedons, die Achsen parallel den Kanten, deren Längen l', l'', l seien. Wir suchen zunächst eine particuläre Lösung und setzen

$$\vartheta = e^{-\beta t} Z' Z'' Z,$$

wo Z' nur von x, Z'' nur von y, Z nur von z abhängen soll. Diese Lösung in unsere Differentialgleichung eingesetzt, ergiebt

$$0 = \beta + a^2\left(\frac{\frac{d^2 Z'}{dx^2}}{Z'} + \frac{\frac{d^2 Z''}{dy^2}}{Z''} + \frac{\frac{d^2 Z}{dz^2}}{Z}\right),$$

eine Gleichung, die nur dann für alle Werthe der Veränderlichen gelten kann, wenn alle darin vorkommenden Grössen constant sind. Setzen wir also

$$\frac{d^2 Z'}{dx^2} = -\alpha'^2 Z',$$

$$\frac{d^2 Z''}{dy^2} = -\alpha''^2 Z'',$$

$$\frac{d^2 Z}{dz^2} = -\alpha^2 Z,$$

wo α', α'', α Constante sind, so heisst die Gleichung

$$\beta = a^2(\alpha'^2 + \alpha''^2 + \alpha^2).$$

Die drei Differentialgleichungen für Z', Z'', Z lassen sich integriren. Unter Berücksichtigung der Grenzbedingungen, dass

$$\text{für } x = 0 \quad \frac{dZ'}{dx} = +bZ',$$

$$\text{für } x = l' \quad \frac{dZ'}{dx} = -bZ',$$

und analog für Z'' und Z, erhält man

$$Z' = \cos(\alpha' x) + \frac{b}{\alpha'}\sin(\alpha' x), \quad \operatorname{tang}(\alpha' l') = \frac{2\alpha' b}{\alpha'^2 - b^2},$$

$$Z'' = \cos(\alpha'' y) + \frac{b}{\alpha''}\sin(\alpha'' y), \quad \operatorname{tang}(\alpha'' l'') = \frac{2\alpha'' b}{\alpha''^2 - b^2},$$

$$Z = \cos(\alpha z) + \frac{b}{\alpha}\sin(\alpha z), \quad \operatorname{tang}(\alpha l) = \frac{2\alpha b}{\alpha^2 - b^2}.$$

Eine particuläre Lösung unserer Diffentialgleichung ist also

$$\vartheta = Z'Z''Ze^{-ta^2(\alpha'^2+\alpha''^2+\alpha^2)},$$

wo Z', Z'', Z die angegebenen Werthe haben. Eine allgemeinere Lösung ist*):

$$\vartheta = \sum\sum\sum A_{n'n''n} Z'_{n'} Z''_{n''} Z_n e^{-ta^2\left(\alpha'^2_{n'}+\alpha''^2_{n''}+\alpha^2_n\right)}$$

wo

$$Z'_{n'} = \cos(\alpha'_{n'} x) + \frac{b}{\alpha'_{n'}}\sin(\alpha'_{n'} x), \quad \operatorname{tang}(\alpha'_{n'} l') = \frac{2\alpha'_{n'} b}{\alpha'^2_{n'} - b^2},$$

$$Z''_{n''} = \cos(\alpha''_{n''} y) + \frac{b}{\alpha''_{n''}}\sin(\alpha''_{n''} y), \quad \operatorname{tang}(\alpha''_{n''} l'') = \frac{2\alpha''_{n''} b}{\alpha''^2_{n''} - b^2},$$

$$Z_n = \cos(\alpha_n z) + \frac{b}{\alpha_n}\sin(\alpha_n z), \quad \operatorname{tang}(\alpha_n l) = \frac{2\alpha_n b}{\alpha_n^2 - b^2}.$$

Diese Lösung lässt sich jedem Anfangszustande anpassen, vorausgesetzt, dass jede Function von z sich nach den Grössen Z_n entwickeln lässt.

---

*) Die Grössen Z_n und α_n sind offenbar identisch mit den früher so bezeichneten Grössen. D. H.

§ 2.

Je grösser t wird, um so näher wird ϑ durch diejenigen Glieder dargestellt, für welche

$$\alpha_{n'}'^2 + \alpha_{n''}''^2 + \alpha_n^2$$

die kleinsten Werthe hat. Der kleinste Werth hiervon ist

$$\alpha_1'^2 + \alpha_1''^2 + \alpha_1^2,$$

wobei nach S. 37

$$\operatorname{tang} \frac{\alpha_1' l'}{2} = \frac{b}{\alpha_1'},$$

$$\operatorname{tang} \frac{\alpha_1'' l''}{2} = \frac{b}{\alpha_1''},$$

$$\operatorname{tang} \frac{\alpha_1 l}{2} = \frac{b}{\alpha_1}$$

und $\alpha_1' l'$, $\alpha_1'' l''$, $\alpha_1 l$ zwischen 0 und π liegen.

Was den nächstkleinsten Werth anbetrifft, so erhält man durch Differentiation der Gleichung:

$$\alpha l = \operatorname{arc\,cotg} \frac{1}{2}\left(\frac{\alpha}{b} - \frac{b}{\alpha}\right)$$

$$\alpha d\alpha = - dl \frac{\alpha^2}{l + \frac{2b}{b^2 + \alpha^2}}.$$

Hieraus ergiebt sich durch Integration von l bis l' der Werth von

$$\alpha_1'^2 - \alpha_1^2 \text{ und von } \alpha_2'^2 - \alpha_2^2.$$

Ist nun $l > l'$, wie wir annehmen wollen, so sind beide Differenzen positiv, und ausserdem, da $\alpha_2 > \alpha_1$ (für jeden Werth der Integrationsvariabeln l)

$$\alpha_2'^2 - \alpha_2^2 > \alpha_1'^2 - \alpha_1^2$$

oder:

$$\alpha_2'^2 - \alpha_1'^2 > \alpha_2^2 - \alpha_1^2.$$

Ebenso ist, wenn $l > l''$ angenommen wird:

$$\alpha_2''^2 - \alpha_1''^2 > \alpha_2^2 - \alpha_1^2$$

und hiernach:

$$\alpha_1'^2 + \alpha_1''^2 + \alpha_2^2$$

der nächstkleinste in Betracht kommende Werth.*)

Wir nehmen nun t so gross an, dass ϑ durch die zwei ersten Glieder der Reihe darstellbar ist; wir bezeichnen durch ϑ_0 und ϑ_l die Werthe von ϑ für $z = 0$ und $z = l$ und *gleiche* Werthe von x und y; dann wird**):

---

*) Dieser Beweis ist im Manuscript des Verf. nur ganz kurz skizzirt und vom Herausgeber ausgearbeitet worden.

**) Hierbei ist benutzt, dass nach S. 36 für $z = l$ $Z_1 = +1$ und $Z_2 = -1$. Die Grössen A_1 und A_2 hängen noch von x und y ab. D. H.

$$\frac{\vartheta_0 + \vartheta_l}{2} = A_1 e^{-\beta_1 t},$$

$$\frac{\vartheta_0 - \vartheta_l}{2} = A_2 e^{-\beta_2 t},$$

wo

$$\beta_1 = a^2 \alpha_1^2 + f^2,$$

$$\beta_2 = a^2 \alpha_2^2 + f^2,$$

$$f^2 = a^2(\alpha_1'^2 + \alpha_1''^2).$$

Setzen wir nun bl' und bl'' als unendlich klein voraus, so haben wir (indem $\frac{\alpha_1' l'}{2}$ für $\operatorname{tang}\left(\frac{\alpha_1' l'}{2}\right)$ gesetzt wird)

$$\alpha_1' = \sqrt{2\frac{b}{l'}},$$

$$\alpha_1'' = \sqrt{2\frac{b}{l''}},$$

also

$$f^2 = 2a^2 b\left(\frac{1}{l'} + \frac{1}{l''}\right) = a^2 b \frac{u}{w},$$

in Uebereinstimmung mit dem Früheren. Vgl. S. 34.

Von der Voraussetzung, dass l' und l'' unendlich klein sind, ist hier nur bei der Auflösung der Gleichungen für α_1' und α_1'' Gebrauch gemacht; diese Voraussetzung ist daher bei der ganzen Methode unwesentlich. Wir werden nach unseren Betrachtungen beurtheilen können, ob bei gewissen Dimensionen des Querschnitts dieser als unendlich klein bezeichnet werden darf, und die etwa nöthigen Correctionen anbringen.

Wir führen ein Beispiel an. H. Weber*) fand für einen Eisenstab, bei dem

$$l' = l'' = 7{,}5 \text{ mm}, \quad l = 230{,}4 \text{ mm},$$

bei 40° C

$k = 14{,}85$, $h = 0{,}00266$, wenn 1 sec = 1, 1 mm = 1, 1 mg = 1.

Daraus folgt

$$b = \frac{h}{k} = 0{,}00018, \quad bl' = bl'' = 0{,}00134.$$

Während die Annahme, dass $bl' = bl''$ unendlich klein ist,

$$f^2 = a^2 b \frac{u}{w}$$

giebt, ergiebt die genauere Rechnung**)

*) H. Weber, Pogg. Ann. 146, p. 257. 1872.

**) Man setze in der Gleichung:

$$\operatorname{tg}\frac{\alpha_1' l'}{2} = \frac{b}{\alpha_1'}$$

$$\operatorname{tg}\frac{\alpha_1' l'}{2} = \frac{\alpha_1' l'}{2}\left(1 + \frac{1}{3} \cdot \frac{\alpha_1'^2 l'^2}{4}\right)$$

und in dem Correctionsgliede den Näherungswerth

$$\alpha_1'^2 = \frac{2b}{l'}. \quad \text{D. H.}$$

$$f^2 = a^2 b \frac{u}{w}\left(1 - \frac{bl'}{6}\right) = a^2 b \frac{u}{w}(1—0{,}0002).$$

Dieser Unterschied ist so klein, dass er bei der beschränkten Genauigkeit, die die Versuche zulassen, das Resultat nicht merklich entstellen kann. Aus anderen Gründen ist es aber zweckmässig, die Querdimensionen grösser zu wählen; es würde vortheilhaft sein, dabei sich nicht in den Grenzen zu halten, innerhalb deren dieselben als unendlich klein angesehen werden können, und die für endliche Dimensionen aufgestellten Formeln zu benutzen.

§ 3.

Verfolgen wir nun die Wärmebewegung in einer Kugel unter der Voraussetzung, dass ϑ nur eine Function von r und t ist. Unsere Differentialgleichung

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = a^2 \Delta \vartheta$$

verwandelt sich hier, weil

$$\Delta \vartheta = \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial \vartheta}{\partial r} = \frac{1}{r}\frac{\partial^2 (r\vartheta)}{\partial r^2}$$

in die folgende:

$$\frac{\partial (r\vartheta)}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 (r\vartheta)}{\partial r^2};$$

für die Oberfläche sei

$$r = R,$$

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial r} = -b\vartheta$$

oder

$$\frac{\partial (r\vartheta)}{\partial r} = -b' r\vartheta, \quad \text{wobei} \quad b' = b - \frac{1}{R}\cdot$$

Für $r = 0$ muss ferner $r\vartheta$ verschwinden, damit hier nicht ϑ unendlich gross werde. Diesen Bedingungen wird genügt durch

$$r\vartheta = \sum A_n e^{-a^2 \alpha_n^2 t} \sin(\alpha_n r),$$

wenn α_n der Gleichung

$$\operatorname{tang}(\alpha R) = -\frac{\alpha}{b'}$$

genügt; es brauchen offenbar nur die positiven α benutzt zu werden.

§ 4.

Wir wenden uns nun zur Betrachtung der Wärmebewegung in *krystallinischen* Medien.*) Wir haben die Differentialgleichungen derselben bereits S. 10 und 9 aufgestellt in der Form

*) Vgl. Lamé, Leçons sur la théorie analytique de la chaleur. Paris 1861.

$$\frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} + \frac{\partial q_z}{\partial z} = - c\mu \frac{\partial \vartheta}{\partial t},$$

$$- q_x = a_{11} \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + a_{12} \frac{\partial \vartheta}{\partial y} + a_{13} \frac{\partial \vartheta}{\partial z},$$

$$- q_y = a_{21} \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + a_{22} \frac{\partial \vartheta}{\partial y} + a_{23} \frac{\partial \vartheta}{\partial z},$$

$$- q_z = a_{31} \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + a_{32} \frac{\partial \vartheta}{\partial y} + a_{33} \frac{\partial \vartheta}{\partial z}.$$

Die Grössen a nehmen wir als Constante an. Wir setzen

$$\frac{a_{12} + a_{21}}{2} = b_{12} = b_{21},$$

$$\frac{a_{23} + a_{32}}{2} = b_{23} = b_{32},$$

$$\frac{a_{31} + a_{13}}{2} = b_{31} = b_{13}$$

und der Uebereinstimmung wegen

$$a_{11} = b_{11},$$
$$a_{22} = b_{22},$$
$$a_{33} = b_{33}.$$

Dann ist die partielle Differentialgleichung

$$c\mu \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = b_{11} \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + b_{22} \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2} + b_{33} \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2} + 2 b_{23} \frac{\partial \vartheta}{\partial y} \frac{\partial \vartheta}{\partial z}$$
$$+ 2 b_{31} \frac{\partial \vartheta}{\partial z} \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + 2 b_{12} \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \frac{\partial \vartheta}{\partial y}.$$

Dieselbe lässt sich vereinfachen durch Einführung anders gerichteter rechtwinkliger Coordinaten, die denselben Anfangspunkt haben. Es seien diese ξ, η, ζ. Dann sind ξ, η, ζ lineare homogene Functionen von x, y, z und umgekehrt und daher

$$x = \frac{\partial x}{\partial \xi} \xi + \frac{\partial x}{\partial \eta} \eta + \frac{\partial x}{\partial \zeta} \zeta,$$

$$y = \frac{\partial y}{\partial \xi} \xi + \frac{\partial y}{\partial \eta} \eta + \frac{\partial y}{\partial \zeta} \zeta,$$

$$z = \frac{\partial z}{\partial \xi} \xi + \frac{\partial z}{\partial \eta} \eta + \frac{\partial z}{\partial \zeta} \zeta.$$

Andrerseits ist

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = \frac{\partial \vartheta}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial \vartheta}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial x} + \frac{\partial \vartheta}{\partial \zeta} \frac{\partial \zeta}{\partial x},$$

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial y} = \frac{\partial \vartheta}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial y} + \frac{\partial \vartheta}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial y} + \frac{\partial \vartheta}{\partial \zeta} \frac{\partial \zeta}{\partial y},$$

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial z} = \frac{\partial \vartheta}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial z} + \frac{\partial \vartheta}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial z} + \frac{\partial \vartheta}{\partial \zeta} \frac{\partial \zeta}{\partial z}.$$

Aber

$$\frac{\partial \xi}{\partial x} = \frac{\partial x}{\partial \xi} = \cos(x\xi),$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{\partial x}{\partial \eta} = \cos(x\eta),$$

u. s. w.

Daraus folgt, dass $\frac{\partial\vartheta}{\partial x}, \frac{\partial\vartheta}{\partial y}, \frac{\partial\vartheta}{\partial z}$ *dieselben* linearen Functionen von $\frac{\partial\vartheta}{\partial\xi}, \frac{\partial\vartheta}{\partial\eta}, \frac{\partial\vartheta}{\partial\zeta}$ sind, wie x, y, z von ξ, η, ζ; und daraus weiter, dass man einen linearen Ausdruck von $\frac{\partial\vartheta}{\partial x}, \frac{\partial\vartheta}{\partial y}, \frac{\partial\vartheta}{\partial z}$ mit constanten Coefficienten in die neuen Coordinaten transformiren kann, indem man x, y, z für $\frac{\partial\vartheta}{\partial x}, \frac{\partial\vartheta}{\partial y}, \frac{\partial\vartheta}{\partial z}$ schreibt, den gewonnenen Ausdruck in ξ, η, ζ transformirt und $\frac{\partial\vartheta}{\partial\xi}, \frac{\partial\vartheta}{\partial\eta}, \frac{\partial\vartheta}{\partial\zeta}$ für ξ, η, ζ setzt.

Ferner findet man

$$x^2 = \left(\frac{\partial x}{\partial\xi}\right)^2\xi^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial\eta}\right)^2\eta^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial\zeta}\right)^2\zeta^2 + 2\frac{\partial x}{\partial\eta}\frac{\partial x}{\partial\zeta}\eta\zeta + 2\frac{\partial x}{\partial\zeta}\frac{\partial x}{\partial\xi}\zeta\xi + 2\frac{\partial x}{\partial\xi}\frac{\partial x}{\partial\eta}\xi\eta,$$

$$y^2 = \ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$z^2 = \ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$yz = \frac{\partial y}{\partial\xi}\frac{\partial z}{\partial\xi}\xi^2 + \frac{\partial y}{\partial\eta}\frac{\partial z}{\partial\eta}\eta^2 + \frac{\partial y}{\partial\zeta}\frac{\partial z}{\partial\zeta}\zeta^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial\eta}\frac{\partial z}{\partial\zeta} + \frac{\partial y}{\partial\zeta}\frac{\partial z}{\partial\eta}\right)\eta\zeta + \left(\frac{\partial y}{\partial\zeta}\frac{\partial z}{\partial\xi} + \frac{\partial y}{\partial\xi}\frac{\partial z}{\partial\zeta}\right)\zeta\xi + \left(\frac{\partial y}{\partial\xi}\frac{\partial z}{\partial\eta} + \frac{\partial y}{\partial\eta}\frac{\partial z}{\partial\xi}\right)\xi\eta,$$

$$zx = \ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$xy = \ldots\ldots\ldots\ldots$$

und andrerseits

$$\frac{\partial^2\vartheta}{\partial x^2} = \frac{\partial^2\vartheta}{\partial\xi^2}\left(\frac{\partial\xi}{\partial x}\right)^2 + \frac{\partial^2\vartheta}{\partial\eta^2}\left(\frac{\partial\eta}{\partial x}\right)^2 + \frac{\partial^2\vartheta}{\partial\zeta^2}\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)^2 + 2\frac{\partial^2\vartheta}{\partial\eta\partial\zeta}\frac{\partial\eta}{\partial x}\frac{\partial\zeta}{\partial x} + 2\frac{\partial^2\vartheta}{\partial\zeta\partial\xi}\frac{\partial\zeta}{\partial x}\frac{\partial\xi}{\partial x} + 2\frac{\partial^2\vartheta}{\partial\xi\partial\eta}\frac{\partial\xi}{\partial x}\frac{\partial\eta}{\partial x},$$

$$\frac{\partial^2\vartheta}{\partial y^2} = \ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$\frac{\partial^2\vartheta}{\partial z^2} = \ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$\frac{\partial^2\vartheta}{\partial y\partial z} = \frac{\partial^2\vartheta}{\partial\xi^2}\frac{\partial\xi}{\partial y}\frac{\partial\xi}{\partial z} + \frac{\partial^2\vartheta}{\partial\eta^2}\frac{\partial\eta}{\partial y}\frac{\partial\eta}{\partial z} + \frac{\partial^2\vartheta}{\partial\zeta^2}\frac{\partial\zeta}{\partial y}\frac{\partial\zeta}{\partial z} + \frac{\partial^2\vartheta}{\partial\eta\partial\zeta}\left(\frac{\partial\eta}{\partial y}\frac{\partial\zeta}{\partial z} + \frac{\partial\eta}{\partial z}\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right) + \frac{\partial^2\vartheta}{\partial\zeta\partial\xi}\left(\frac{\partial\zeta}{\partial y}\frac{\partial\xi}{\partial z} + \frac{\partial\zeta}{\partial z}\frac{\partial\xi}{\partial y}\right) + \frac{\partial^2\vartheta}{\partial\xi\partial\eta}\left(\frac{\partial\xi}{\partial y}\frac{\partial\eta}{\partial z} + \frac{\partial\xi}{\partial z}\frac{\partial\eta}{\partial y}\right),$$

$$\frac{\partial^2\vartheta}{\partial z\partial x} = \ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$\frac{\partial^2\vartheta}{\partial x\partial y} = \ldots\ldots\ldots\ldots$$

Bei Rücksicht auf

$$\frac{\partial\xi}{\partial x} = \frac{\partial x}{\partial\xi}, \text{ u. s. w.,}$$

folgt hieraus, dass $\frac{\partial^2\vartheta}{\partial x^2}, \frac{\partial^2\vartheta}{\partial y^2}, \frac{\partial^2\vartheta}{\partial z^2}, \frac{\partial^2\vartheta}{\partial y\partial z}, \frac{\partial^2\vartheta}{\partial z\partial x}, \frac{\partial^2\vartheta}{\partial x\partial y}$ *dieselben* linearen Functionen von $\frac{\partial^2\vartheta}{\partial\xi^2}, \frac{\partial^2\vartheta}{\partial\eta^2}, \frac{\partial^2\vartheta}{\partial\zeta^2}, \frac{\partial^2\vartheta}{\partial\eta\partial\zeta}, \frac{\partial^2\vartheta}{\partial\zeta\partial\xi}, \frac{\partial^2\vartheta}{\partial\xi\partial\eta}$ sind, wie $x^2, y^2, z^2, yz, zx, xy$ von $\xi^2, \eta^2, \zeta^2, \eta\zeta, \zeta\xi, \xi\eta$; und weiter, dass ein linearer

Ausdruck von $\frac{\partial^2\vartheta}{\partial x^2}, \frac{\partial^2\vartheta}{\partial y^2}, \frac{\partial^2\vartheta}{\partial z^2}, \frac{\partial^2\vartheta}{\partial y\partial z}, \frac{\partial^2\vartheta}{\partial z\partial x}, \frac{\partial^2\vartheta}{\partial x\partial y}$ mit constanten Coefficienten in die neuen Coordinaten transformirt wird, indem man für diese Grössen x^2, y^2, z^2, yz, zx, xy setzt, den gewonnenen Ausdruck transformirt und dann $\frac{\partial^2\vartheta}{\partial \xi^2}, \frac{\partial^2\vartheta}{\partial \eta^2}, \frac{\partial^2\vartheta}{\partial \zeta^2}, \frac{\partial^2\vartheta}{\partial \eta\partial \zeta}, \frac{\partial^2\vartheta}{\partial \zeta\partial \xi}, \frac{\partial^2\vartheta}{\partial \xi\partial \eta}$ für ξ^2, η^2, ζ^2, $\eta\zeta$, $\zeta\xi$, $\xi\eta$ schreibt.

Wir haben also den Ausdruck

$$F = b_{11}x^2 + b_{22}y^2 + b_{33}z^2 + 2b_{23}yz + 2b_{31}zx + 2b_{12}xy$$

in ξ, η, ζ zu transformiren. Wählt man die Richtungen dieser passend, so kann man bekanntlich bewirken, dass er gleich

$$\lambda_1\xi^2 + \lambda_2\eta^2 + \lambda_3\zeta^2$$

wird; man hat zu diesem Zwecke die Achsen der $\xi\ \eta\ \zeta$ parallel den Hauptachsen des Ellipsoids $F = 1$ zu nehmen. (Diese Fläche zweiten Grades ist ein Ellipsoid; es wäre sonst das Wärmegleichgewicht des Körpers ein labiles, wie in einem isotropen Körper von negativer Leitungsfähigkeit.) λ_1, λ_2, λ_3 sind die reciproken Quadrate der Halbachsen dieses Ellipsoids.

Die Differentialgleichung S. 46 wird dann

$$\lambda_1 \frac{\partial^2\vartheta}{\partial\xi^2} + \lambda_2 \frac{\partial^2\vartheta}{\partial\eta^2} + \lambda_3 \frac{\partial^2\vartheta}{\partial\zeta^2} = c\mu \frac{\partial\vartheta}{\partial t},$$

oder, wenn wir

$$p_1 = \frac{\xi}{\sqrt{\lambda_1}},$$

$$p_2 = \frac{\eta}{\sqrt{\lambda_2}},$$

$$p_3 = \frac{\zeta}{\sqrt{\lambda_3}}$$

setzen,

$$\frac{\partial^2\vartheta}{\partial p_1^2} + \frac{\partial^2\vartheta}{\partial p_2^2} + \frac{\partial^2\vartheta}{\partial p_3^2} = c\mu \frac{\partial\vartheta}{\partial t},$$

eine Gleichung, die von derselben Form ist, wie die entsprechende für isotrope Körper, von der wir eine Reihe particulärer Lösungen untersucht haben.

§ 4.

Eine solche particuläre Lösung der letzten Gleichung war (S. 45)

$$\vartheta = f\left(\sqrt{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2},\ t\right),$$

wo f eine gewisse, aber noch manches Willkührliche enthaltende Function bedeutet. Dieselbe Lösung kann also auch in unserem Falle gelten. Die *isothermen* Flächen sind dann in jedem Augenblicke die ähnlichen Ellipsoide: $p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 =$ const. oder:

$$\frac{\xi^2}{\lambda_1} + \frac{\eta^2}{\lambda_2} + \frac{\zeta^2}{\lambda_3} = \text{const.}$$

Diese sind reciprok den Ellipsoiden $F =$ const.; d. h. sie haben dieselben Achsenrichtungen und die reciproken Achsenlängen. Es gilt der für ϑ aufgestellte Ausdruck unter Anderem für ein unbegrenztes Mittel, das zur Zeit $t = 0$ überall dieselbe Temperatur hat und dem im Anfangspunkte der Coordinaten (der zu den genannten Ellipsoiden gehört) in beliebiger Weise Wärme zugeführt wird. In einem solchen Falle lassen sich allerdings Messungen nicht ausführen. Die Verschiedenheit der Leitung in verschiedenen Richtungen hat sich gezeigt bei *Krystallplatten.*

Wir denken uns eine seitlich unbegrenzte Platte, deren Gleichungen $z = 0$ und $z = \varepsilon$ sein mögen. Dabei sei

$$\text{für } z = 0 \qquad q_z = -h\vartheta,$$
$$\text{für } z = \varepsilon \qquad q_z = +h\vartheta,$$

wo h als constant angenommen wird. Die Gleichung

$$\frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} + \frac{\partial q_z}{\partial z} = -c\mu\frac{\partial \vartheta}{\partial t}$$

multipliciren wir mit dz und integriren von $z = 0$ bis $z = \varepsilon$. Nehmen wir an, dass für constante Werthe von x, y und t ϑ nur unmerklich sich ändert, so haben wir

$$\int_0^\varepsilon \frac{\partial q_x}{\partial x}\,dz = \frac{\partial}{\partial x}\int_0^\varepsilon q_x\,dz = -\varepsilon\frac{\partial}{\partial x}\left(a_{11}\frac{\partial\vartheta}{\partial x} + a_{12}\frac{\partial\vartheta}{\partial y}\right),$$

$$\int_0^\varepsilon \frac{\partial q_y}{\partial y}\,dz = \frac{\partial}{\partial y}\int_0^\varepsilon q_y\,dz = -\varepsilon\frac{\partial}{\partial y}\left(a_{21}\frac{\partial\vartheta}{\partial x} + a_{22}\frac{\partial\vartheta}{\partial y}\right),$$

$$\int_0^\varepsilon \frac{\partial q_z}{\partial z}\,dz = 2h\vartheta$$

und also

$$a_{11}\frac{\partial^2\vartheta}{\partial x^2} + (a_{12} + a_{21})\frac{\partial^2\vartheta}{\partial x\,\partial y} + a_{22}\frac{\partial^2\vartheta}{\partial y^2} = \frac{2h}{\varepsilon}\vartheta + c\mu\frac{\partial\vartheta}{\partial t}.$$

Für x und y führen wir andere rechtwinklige Coordinaten ξ und η ein, deren Achsen die Richtungen der Achsen der Ellipse

$$a_{11}x^2 + (a_{12} + a_{21})xy + a_{22}y^2 = 1$$

haben; die Halbachsen derselben seien $\frac{1}{\sqrt{\lambda_1}}$ und $\frac{1}{\sqrt{\lambda_2}}$; setzen wir dann noch

$$p_1 = \frac{\xi}{\sqrt{\lambda_1}},$$

$$p_2 = \frac{\eta}{\sqrt{\lambda_2}},$$

so wird die Differentialgleichung ähnlich wie oben:

$$\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial p_1^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial p_2^2} = \frac{2h}{\varepsilon} \vartheta + c\mu \frac{\partial \vartheta}{\partial t}.$$

Man findet leicht eine Lösung dieser Gleichung von der Form

$$\vartheta = f(\sqrt{p_1^2 + p_2^2},\ t).$$

Wenn sie gilt, so sind die Isothermen die Ellipsen

$$\frac{\xi^2}{\lambda_1} + \frac{\eta^2}{\lambda_2} = \text{const.},$$

die reciprok sind den Ellipsen

$$a_{11} x^2 + (a_{12} + a_{21}) xy + a_{22} y^2 = \text{const.},$$

in denen die xy Ebene die Ellipsoide $F = \text{const.}$ schneidet. Die Lösung gilt, wenn die Platte als unbegrenzt angesehen werden kann, zur Zeit $t = 0$ überall dieselbe Temperatur hat und ihr im Anfangspunkte der x, y Wärme zugeführt wird.

Fünfte Vorlesung.

Mechanische Wärmetheorie oder Thermodynamik. — Aeussere Arbeit. — Erhaltung der Energie. — Aequivalenz von Arbeit und Wärme. — Kreisprocesse. — Anwendung auf ein Gas unter Benutzung von Stempeln und Wärmereservoiren. — Combination zweier Kreisprocesse. — Carnot'sches Princip. — Definition der absoluten Temperatur. — Anwendung auf einen Kreisprocess mit beliebig vielen Wärmereservoiren. — Erster, zweiter Hauptsatz der Wärmelehre. — Existenz und Definition der Entropie.

§ 1.

Wir haben uns bis jetzt mit der *reinen Wärmelehre* beschäftigt, d. h. mit den Erscheinungen, bei denen allein Temperaturänderungen ins Auge zu fassen sind; wir wenden uns jetzt zu Erscheinungen, bei denen zugleich Temperaturänderungen und Bewegungen vorkommen. Das Gebiet, mit dem wir es nun zu thun haben werden, pflegt man *mechanische Wärmetheorie* oder *Thermodynamik* zu nennen; in neuerer Zeit erst, in den letzten vierzig Jahren etwa, ist dasselbe mit Erfolg angebaut; dabei ist die Vorstellung sehr förderlich gewesen, dass die Wärme in Bewegung besteht; der Name *mechanische Wärmetheorie* weist auf diese Vorstellung hin und bei der Entwicklung ihrer Sätze pflegt man von dieser Vorstellung auszugehen. Wir wollen aber den Standpunkt, den wir gewählt haben, auch hier beibehalten und fortfahren, die Temperatur als eine besondere Eigenschaft der Materie zu betrachten, die nicht auf Bewegung zurückführbar zu sein braucht.

Die Physik stellt die Erscheinungen, mit denen sie es zu thun hat, dar als bedingt durch *Einwirkungen*, die die Körper auf einander ausüben. Zu diesen Einwirkungen gehört die Mittheilung und Entziehung von Wärme, die wir eben besprochen haben; zu ihnen gehören auch die *Kräfte*, die in der Mechanik betrachtet werden, z. B. die Gravitationskräfte und die Drucke, mit denen zwei sich berührende Körper auf einander wirken; endlich giebt es noch andere Einwirkungen, wie elektrische und magnetische.

Denken wir uns ein System von Körpern, auf welches von fremden Körpern keine anderen Einwirkungen ausgeübt werden, als

Kräfte, die wir *äussere Kräfte* nennen wollen. Das System kann dabei sehr mannigfaltige Veränderungen erleiden: Bewegungen, Temperaturänderungen, Aenderungen des Aggregatzustandes, des chemischen Zustandes. Falls Bewegungen der Theile, auf welche äussere Kräfte wirken, vorhanden sind, so leisten diese Kräfte *Arbeit*; wir wollen von dieser sagen: sie sei von Aussen dem Systeme zugeführt; das negative derselben soll heissen: die von dem System nach Aussen abgegebene oder die *von ihm geleistete äussere Arbeit.* Wir stellen uns vor, dass die äusseren Kräfte nach Willkühr abgeändert werden können; man wird dann bewirken können, dass das System auf verschiedene Weisen oder auf verschiedenen Wegen, wie wir sagen wollen, aus einem gewissen Anfangszustande in einen gewissen Endzustand übergeht. *Die geleistete äussere Arbeit ist bei jedem dieser Wege die gleiche.* Dieser wichtige, aus der Erfahrung abstrahirte Satz pflegt mit dem Namen des *Princips von der Erhaltung der Energie* belegt zu werden.

Stellen wir uns vor, dass jeder von den Zuständen, die das System durchlaufen kann, bestimmt ist durch die Werthe beliebig vieler Variabeln, so muss es hiernach eine Funktion dieser Variabeln geben, und zwar eine einwerthige, aber mit einer additiven willkürlichen Constanten behaftete, die die Eigenschaft hat, dass die Differenz der Werthe, die sie für irgend zwei Zustände des Systems hat, der äusseren Arbeit gleich ist, die bei dem Uebergange aus dem einen in den anderen dieser Zustände geleistet wird. Man nennt diese Function die *Energie* des Systems.

Bestehen die Einwirkungen, die das gedachte System von Aussen erleidet, nicht ausschliesslich in Kräften, sondern findet ausser diesen eine Uebertragung von Wärme zwischen dem System und fremden Körpern statt, so gilt das Princip von der Erhaltung der Energie in der angegebenen Form nicht; es ist dann aber die Summe der von dem Systeme geleisteten äusseren Arbeit und der nach Aussen abgegebenen Wärmemenge für alle Wege, auf denen das System aus einem gewissen Anfangszustande in einen gewissen Endzustand übergehen kann, dieselbe; vorausgesetzt, dass für die Wärmemenge eine gewisse Einheit, das mechanische Aequivalent der Wärmeeinheit, eingeführt ist. *Es sind* — wie sich das kurz ausdrücken lässt — *in Bezug auf das Princip von der Erhaltung der Energie Arbeit und Wärme äquivalent.*

Auch bei einem System, wie wir es uns jetzt denken, findet hiernach der Begriff der Energie seine Anwendung. Es ist diese eine Function der Variabeln, von denen der jedesmalige Zustand des Systems abhängig ist, welche die Eigenschaft hat, dass die Differenz ihrer Werthe für zwei Zustände gleich ist der Summe der geleisteten äusseren Arbeit und der nach Aussen abgegebenen Wärmemenge,

während das System aus dem einen in den anderen der beiden Zustände übergeht.

Ist der Endzustand des Systems und sein Anfangszustand der gleiche, oder hat, wie man sagt, das System einen *Kreisprocess* durchgemacht, so ist die Summe der geleisteten äusseren Arbeit und der nach Aussen abgegebenen Wärmemenge gleich Null; es ist dann, wie man sich ausdrückt, Wärme in Arbeit oder umgekehrt *verwandelt.*

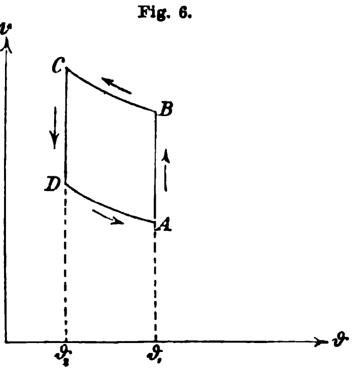
Solche Kreisprocesse werden wir jetzt näher zu betrachten haben.

§ 2.

Es ist bekannt, dass eine Gasmasse sich erwärmt, wenn sie zusammengedrückt wird, und sich abkühlt, wenn man sie sich ausdehnen lässt. An diese Thatsache wollen wir anknüpfen.

Wir wollen uns eine Gasmasse denken, die in einem mit einem Stempel versehenen Cylinder sich befindet. Bei den Zuständen, die, wie wir annehmen werden, die Gasmasse durchläuft, soll dieselbe sich immer im Gleichgewicht oder dem Gleichgewicht unendlich nahe befinden; dazu gehört auch, dass die Temperatur bis auf unendlich kleine Unterschiede überall dieselbe ist. Diese Temperatur kann aber, so stellen wir uns vor, durch Wärme, die man von Aussen zu- oder nach Aussen ableitet, beliebig geändert werden, und auch der Druck des Gases kann beliebig geändert werden dadurch, dass man den Stempel durch Gewichte mehr oder weniger beschwert. Der jedesmalige Zustand des Gases ist dann bestimmt durch die Werthe zweier von einander unabhängiger Variabeln; wir können als diese annehmen die Temperatur ϑ und das Volumen v; der auf die Flächeneinheit bezogene Druck p ist eine Function von v und ϑ. Die Zustandsänderungen, welche das Gas erfährt, wenn v und ϑ geändert werden, kann man sich veranschaulichen, indem man v und ϑ als die rechtwinkligen Coordinaten in einer Ebene betrachtet; einem jeden Zustande entspricht dann ein Punkt, einem jeden Processe, dem das Gas unterworfen wird, eine Linie, die der Punkt durchläuft, einem Kreisprocesse eine in sich zurücklaufende Linie.

Fig. 6.



Wir wollen nun einen Kreisprocess verfolgen, der durch die Linie $ABCDA$ dargestellt ist. Für die Linie AB soll ϑ gleich der Constanten ϑ_1, für CD $\vartheta = \vartheta_2$ sein, während die Linien BC und DA die Eigenschaft haben sollen, dass bei den

entsprechenden Zustandsänderungen des Gases diesem keine Wärme zugeführt oder entzogen wird. Bei dem Processe, der der Linie AB entspricht, bei dem das Gas sich ausdehnt, muss ihm eine Wärmemenge durch Leitung zugeführt werden, da die Temperatur constant bleibt; sie sei q_1; bei dem Processe CD muss ihm eine Wärmemenge entzogen werden; sie sei q_2. Die während des Processes geleistete Arbeit, d. h. das über die Linie $ABCDA$ ausgedehnte Integral

$$\int p\,dv$$

sei a; dann ist nach dem Satze von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit:

$$a = q_1 - q_2,$$

wobei a, q_1, q_2 positive Grössen sind. Wir können und wollen uns denken, dass die Wärmemenge q_1 aus einem Körper von der Temperatur ϑ_1 entnommen sei, und dass die Wärmemenge q_2 in einen von der tieferen Temperatur ϑ_2 fliesse; wir wollen diese Körper durch R_1, R_2 bezeichnen und *Wärmereservoirs* nennen. Andere Aenderungen als Temperaturänderungen sollen in ihnen nicht vorkommen und diese sollen als unendlich klein zu betrachten sein in Folge der Grösse ihrer Massen.

Wird der gedachte Kreisprocess n mal nach einander ausgeführt, wo n eine beliebige positive ganze Zahl bedeutet, so wird die äussere Arbeit A geleistet, dem R_1 die Wärmemenge Q_1 entzogen, dem R_2 die Wärmemenge Q_2 zugeführt, wenn

$$A = na, \quad Q_1 = nq_1, \quad Q_2 = nq_2,$$

woraus auch folgt

$$A = Q_1 - Q_2.$$

Wir wollen uns a sehr klein, n sehr gross denken; durch passende Wahl von n kann dann dem A jeder beliebige positive Werth gegeben werden. Unsere *Maschine*, wie wir die gedachte Vorrichtung nennen wollen, kann eine beliebige positive äussere Arbeit A leisten, entzieht dabei aber dem R_1 die proportionale positive Wärmemenge Q_1 und führt dem R_2 die proportionale positive Wärmemenge Q_2 zu.

Wir können in unseren Formeln, ohne sonst etwas zu ändern, für n aber auch eine negative ganze Zahl setzen, wodurch A, Q_1, Q_2 negativ werden. Wir können das, da der beschriebene einfache Kreisprocess bei unserer Maschine ein *umkehrbarer* ist. Der Process, der dadurch dargestellt ist, dass der Punkt, dessen Coordinaten v, ϑ sind, die Linie $ADCBA$ durchläuft, ist die Umkehrung des vorher gedachten; bei ihm wird die äussere Arbeit $-a$ geleistet, dem R_1 die Wärmemenge $-q_1$ entzogen, dem R_2 die Wärmemenge $-q_2$ zugeführt. Denken wir uns diesen Process n mal — wo n eine posi-

tive ganze Zahl ist — ausgeführt, nennen wir A die geleistete äussere Arbeit, Q_1 die dem R_1 entzogene, Q_2 die dem R_2 zugeführte Wärmemenge, so ist

$$A = -na, \quad Q_1 = -nq_1, \quad Q_2 = -nq_2,$$

Gleichungen, die aus den obigen entstehen, wenn man $-n$ an Stelle von n setzt.

§ 3.

Denken wir uns nun eine zweite Maschine, welche äussere Arbeit durch Kreisprocesse liefert, bei denen sie Wärme aus R_1 aufnimmt und solche an R_2 abgiebt. Während sie die positive äussere Arbeit A leistet, möge sie von R_1 die Wärmemenge Q_1' aufnehmen und an R_2 die Wärmemenge Q_2' abgeben, während Q_1 und Q_2, wie früher, die entsprechenden Grössen bei der erstgedachten Maschine sind. Nachdem durch die zweite Maschine die Arbeit A geleistet ist, möge durch die erste die Arbeit $-A$ geleistet werden. Es hat dann ein Kreisprocess stattgefunden, durch welchen die äussere Arbeit Null geleistet, dem R_1 die Wärmemenge $Q_1' - Q_1$ entzogen, dem R_2 die Wärmemenge $Q_2' - Q_2$ zugeführt ist. Nach dem Satze von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit müssen diese Wärmemengen einander gleich sein; nach dem *Carnot'schen Principe* können sie nicht negativ sein.

Durch unmittelbare Leitung wird positive Wärme stets von wärmeren zu kälteren Körpern übergeführt; das Carnot'sche Princip sagt aus, dass auch durch Vermittelung irgend eines Systems, welches Kreisprocesse erleidet, durch welche keine äussere Arbeit geleistet wird, nie positive Wärme aus einem kälteren Körper in einen wärmeren übergeleitet werden kann. Auf unseren Fall angewendet, ergiebt dieses Princip unmittelbar, dass $Q_1' - Q_1$ oder $Q_2' - Q_2$ nicht negativ sein kann.

Sind die Kreisprocesse der zweiten Maschine, wie die der ersten, umkehrbare, so gelten auch die Betrachtungen, die aus den angestellten entstehen, wenn man die beiden Maschinen gegen einander vertauscht; es kann dann auch $Q_1 - Q_1'$ oder, was dasselbe ist, $Q_2 - Q_2'$ nicht negativ sein, d. h. es muss sein

$$Q_1' = Q_1, \quad Q_2' = Q_2.$$

Wir haben hiernach den Satz:

Wenn eine Maschine äussere Arbeit leistet durch umkehrbare Kreisprocesse, bei denen sie aus R_1 Wärme aufnimmt und an R_2 Wärme abgiebt, so sind die Wärmemengen Q_1 und Q_2, welche einer gewissen Arbeit entsprechen, von der Natur der Maschine im Uebrigen unabhängig und nur bedingt durch die Temperaturen ϑ_1 und ϑ_2 und durch A. Nach den Betrachtungen, die wir für *eine* Maschine durch-

geführt haben, ist $Q_1 : Q_2$ von A unabhängig;*) es gilt das also allgemein für die Maschinen der bezeichneten Art und für alle diese ist

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(\vartheta_1, \vartheta_2),$$

wo f eine unbekannte Function der beiden angegebenen Argumente bedeutet.

§ 4.

Das Carnot'sche Princip erlaubt diese Function f von zwei Argumenten auszudrücken durch zwei Werthe einer Function von einem Argument. Denken wir uns drei Wärmereservoirs R_1, R_2, R_3, deren Temperaturen $\vartheta_1, \vartheta_2, \vartheta_3$ sind, und nehmen wir an, dass

$$\vartheta_1 > \vartheta_2 > \vartheta_3.$$

Durch einen umkehrbaren Kreisprocess — zu dem etwa die beschriebene Gasmaschine dienen möge — werde zuerst dem R_1 die Wärmemenge Q_1 entzogen, dem R_2 die Menge Q_2' zugeführt, dann durch einen zweiten dem R_2 die Menge Q_2 entzogen, dem R_3 die Menge Q_3' zugeführt, endlich durch einen dritten dem R_3 die Menge Q_3 entzogen, dem R_1 die Menge Q_1' zugeführt. Von den sechs Grössen Q können drei, etwa Q_1, Q_2, Q_3 beliebig gewählt werden; die drei anderen sind dann bestimmt durch die Gleichungen:**)

$$\frac{Q_1}{Q_2'} = f(\vartheta_1, \vartheta_2),$$

$$\frac{Q_2}{Q_3'} = f(\vartheta_2, \vartheta_3),$$

$$\frac{Q_1'}{Q_3} = f(\vartheta_1, \vartheta_3).$$

Ueber die Grössen, über welche verfügt werden kann, werde nun so verfügt, dass erstens

$$Q_2 = Q_2'$$

und dass zweitens die ganze äussere Arbeit gleich Null, d. h.

$$Q_1 - Q_1' + Q_2 - Q_2' + Q_3 - Q_3' = 0,$$

also

$$Q_1 - Q_1' = Q_3' - Q_3.$$

Der Erfolg des ganzen Processes ist dann der, dass ohne Leistung von Arbeit die Wärmemenge $Q_1 - Q_1'$ oder $Q_3' - Q_3$ aus dem Reservoir R_1 in das Reservoir R_3 übergeleitet ist. Nach dem Carnot'schen Principe kann diese nicht negativ sein. Der ganze Process ist aber

*) Denn wenn man n variirt, ändert sich A, nicht aber $Q_1 : Q_2$. D. H.

**) Die dritte dieser Gleichungen ist offenbar gleichbedeutend mit:

$$\frac{Q_3}{Q_1'} = f(\vartheta_3, \vartheta_1). \qquad \text{D. H.}$$

umkehrbar. Wird er umgekehrt, so behalten die sechs Grössen Q dieselben absoluten Werthe, bekommen aber die entgegengesetzten Vorzeichen. Auch dabei dürfen die genannten Differenzen nicht negativ werden; sie müssen also gleich Null sein; d. h. es muss sein

$$Q_1 = Q_1',$$
$$Q_3 = Q_3'.$$

Mit Hülfe hiervon ergiebt sich

$$f(\vartheta_1, \vartheta_2) = \frac{f(\vartheta_1, \vartheta_3)}{f(\vartheta_2, \vartheta_3)}.$$

Wir wollen nun ϑ_3 als eine willkührliche Constante*), ϑ_1 und ϑ_2 aber als Variable ansehen; $f(\vartheta_1, \vartheta_3)$ ist dann eine Function der *einen* Variabeln ϑ_1, $f(\vartheta_2, \vartheta_3)$ *dieselbe* Function von ϑ_2. Bezeichnen wir durch T eine gewisse positive Function von ϑ, durch T_1, T_2 ihre Werthe für $\vartheta = \vartheta_1$ und $\vartheta = \vartheta_2$, so haben wir also

$$f(\vartheta_1, \vartheta_2) = \frac{T_1}{T_2}.$$

Für einen umkehrbaren Kreisprocess, bei welchem dem R_1 die Menge Q_1 entzogen, dem R_2 die Menge Q_2 zugeführt wird, ist daher

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

§ 5.

Jetzt können wir die Definition der Temperatur, die wir bisher sehr unvollständig gegeben haben (S. erste Vorlesung), vervollständigen. Wir haben ein Merkmal für die Gleichheit der Temperaturen zweier Körper angegeben: wenn nach dem Zusammenbringen zweier Körper ihre Zustände sich nicht ändern, so haben sie gleiche Temperatur. Aber über die *Grösse* des Unterschiedes oder des Verhältnisses zweier Temperaturen haben wir Nichts gesagt. Wir haben bisher die Temperatur durch Ausdehnung von Quecksilber gemessen; ebenso gut hätten wir die Ausdehnung oder irgend eine andere Veränderung durch die Wärme eines anderen Körpers benutzen können, wenn sie nur bei der Erwärmung immer in gleichem *Sinne* vor sich geht. Viel besser ist es aber, die Definition der Temperatur unabhängig von den Eigenschaften eines bestimmten Körpers zu geben. Dann werden die Gesetze der Wärmewirkungen die einfachste Form annehmen und sie werden am leichtesten zu finden sein. Das erreichen wir, indem wir die Temperatur der Function T gleich setzen. Wir wollen T die *absolute Temperatur* nennen; die Temperatur, für die $T = 0$ ist, haben wir dann als den absoluten Nullpunkt der Wärme zu bezeichnen.

---

*) Der Werth dieser Constanten ist für die Bestimmung von $f(\vartheta_1, \vartheta_2)$ ganz gleichgültig, da er sich im Zähler und Nenner fortheben muss. D. H.

Nach der aufgestellten Definition hat man, um *Messungen* über absolute Temperaturen aufzustellen, den folgenden Weg einzuschlagen.

Es seien R_1 und R_2 zwei Körper, deren absolute Temperaturen T_1 und T_2 sind. Das Instrument, welches man gebraucht, ist irgend eine Maschine, die durch umkehrbare Kreisprocesse Wärme in Arbeit verwandeln kann, indem sie von R_1 Wärme aufnimmt und in R_2 Wärme überführt. Man messe die Wärmemengen Q_1 und Q_2, die bei einem solchen Kreisprocess resp. von R_1 aufgenommen und an R_2 abgegeben werden; man hat dann

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{Q_2}.$$

Wenn $T_2 = 0$ ist, dann ist $Q_2 = 0$; d. h. einem Körper, dessen absolute Temperatur Null ist, kann durch Aufwand von Arbeit keine Wärme mehr entzogen werden, und überhaupt auf keine Weise; wir werden sagen können, dass dann keine Wärme mehr in dem Körper enthalten ist.

Nur das *Verhältniss* zweier Werthe von T ist nach der obigen Gleichung messbar. Um T vollständig zu definiren, könnten wir den Werth von T für *eine* Temperatur beliebig wählen oder auch die Differenz der Werthe von T für *zwei* Temperaturen beliebig festsetzen. Das Letztere wollen wir thun. Wir bezeichnen die Werthe von T für die Temperaturen, die man 0^0 C und 100^0 C nennt, durch T_0 und T_{100} und setzen fest, dass

$$T_{100} - T_0 = 100.$$

§ 6.

Der durch die Gleichung

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

ausgesprochene Satz, welcher uns soeben zur Definition der absoluten Temperatur geführt hat, erlaubt eine Verallgemeinerung, die wir nun ableiten wollen.

Wir denken uns eine Maschine M, die durch Kreisprocesse Wärme in Arbeit verwandeln kann, indem sie von den Wärmereservoirs

$$R_1, R_2, \ldots . R_n,$$

deren absolute Temperaturen

$$T_1 > T_2 > \ldots . > T_n$$

sind, die Wärmemengen

$$Q_1, Q_2, \ldots . Q_n$$

aufnimmt.

Wir denken uns daneben eine zweite Maschine m, die durch *umkehrbare* Kreisprocesse Wärme in Arbeit verwandeln kann, indem sie von *zwei* Reservoirs Wärme aufnimmt.

Nachdem mit der ersten Maschine der bezeichnete Process ausgeführt ist, denken wir uns mit der zweiten die folgenden bewirkt. Zuerst werden R_1 und R_2 benutzt und dabei diesen die Wärmemengen q_1, q_2' zugeführt, dann R_2, R_3 und ihnen q_2, q_3' zugeführt, u. s. f. Zuletzt werden R_{n-1}, R_n benutzt und ihnen q_{n-1}, q_n' zugeführt. Diese Processe sollen dabei so geleitet werden, dass

$$\begin{aligned} Q_2 &= q_2 + q_2', \\ Q_3 &= q_3 + q_3', \\ &\ldots\ldots\ldots, \\ Q_{n-1} &= q_{n-1} + q_{n-1}', \end{aligned}$$

und dass die durch die beiden Maschinen im Ganzen geleistete Arbeit gleich Null, d. h. dass

$$q_1 - Q_1 = Q_n - q_n'$$

ist.*) Es ist das möglich; denn diese $n - 1$ Gleichungen in Verbindung mit den $n - 1$ Gleichungen

$$\begin{aligned} \frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2'}{T_2} &= 0 \\ \frac{q_2}{T_2} + \frac{q_3'}{T_3} &= 0 \\ \ldots\ldots\ldots \\ \frac{q_{n-1}}{T_{n-1}} + \frac{q_n'}{T_n} &= 0 \end{aligned}$$

erlauben gerade die $2(n - 1)$ Grössen q und q' zu bestimmen.

Nun lässt sich das Carnot'sche Princip anwenden. Es sagt aus, dass $q_1 - Q_1$ oder $Q_n - q_n'$ nicht positiv sein kann. Die Addition des letzten Systemes von Gleichungen giebt bei Rücksicht auf die Gleichungen für $Q_2, \ldots Q_{n-1}$:

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \cdots + \frac{Q_{n-1}}{T_{n-1}} + \frac{q_n'}{T_n} = 0.$$

Hieraus folgt

$$\begin{aligned} \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \cdots + \frac{Q_n}{T_n} &= \frac{Q_1 - q_1}{T_1} + \frac{Q_n - q_n'}{T_n} \\ &= (Q_1 - q_1)\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_n}\right). \end{aligned}$$

Da nun $T_1 > T_n$, so ist der zweite Factor auf der rechten Seite dieser Gleichung negativ; der erste kann nach dem Carnot'schen Princip nicht negativ sein. Daraus folgt

*) Das Resultat aller Processe besteht also ausschliesslich in der Ueberführung der (nothwendig negativen) Wärme $q_1 - Q_1 = Q_n - q_n'$ aus R_n in R_1. D. H.

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \cdots + \frac{Q_n}{T_n} \leqq 0.$$

Diese Ungleichung spricht den sogenannten *zweiten Hauptsatz* der Wärmelehre in seiner allgemeinsten Form aus. Als *ersten Hauptsatz* bezeichnet man den Satz von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit.

§ 7.

Um nun eine wichtige Anwendung des zweiten Hauptsatzes zu machen, denken wir uns mit irgend einem System einen Kreisprocess nach Art des eben betrachteten ausgeführt.

Die Wärmemengen dQ sollen dabei von unendlich vielen Wärmereservoirs geliefert werden, und zwar die einzelne Wärmemenge dQ, die dem Systeme zufliessen soll, während es die Temperatur T hat, von einem Reservoir, das die Temperatur $T + \varepsilon$ besitzt, wo ε eine unendlich kleine Grösse ist, die aber dasselbe Vorzeichen wie dQ haben muss und also mit diesem sein Vorzeichen wechselt. Der zweite Hauptsatz lehrt dann, dass

$$\int \frac{dQ}{T+\varepsilon} \leqq 0.$$

Nun denke man sich den Kreisprocess umkehrbar und in umgekehrter Richtung ausgeführt. Die Zeichen dQ und ε sollen dabei dieselben Werthe wie früher bezeichnen, sodass dQ nun die Wärmemenge ist, die dem System bei der Temperatur T durch ein Reservoir von der Temperatur $T - \varepsilon$ *entzogen* wird; dann giebt der zweite Hauptsatz

$$\int \frac{dQ}{T-\varepsilon} \geqq 0.$$

Da nun ε unendlich klein ist, so ist bis auf unendlich kleine Grössen höherer Ordnung

$$\frac{1}{T \pm \varepsilon} = \frac{1}{T} \mp \frac{\varepsilon}{T^2}$$

und daher sind $\int \frac{dQ}{T+\varepsilon}$ und $\int \frac{dQ}{T-\varepsilon}$ von $\int \frac{dQ}{T}$ nur um unendlich Kleines verschieden. Die beiden Ungleichungen zeigen also, dass, wenn man nur Endliches berücksichtigt,

$$\int \frac{dQ}{T} = 0.$$

Statt dessen können wir sagen: Wird das System aus einem gewissen Anfangszustand in einen gewissen Endzustand einmal auf *einem*, dann auf einem *anderen* umkehrbaren Wege übergeführt, so hat

$$\int \frac{dQ}{T}$$

für beide Wege denselben Werth.

Ist der Zustand des Systems durch eine beliebige Zahl von Variabeln charakterisiert, so folgt hieraus die Existenz einer gewissen Function dieser Variablen in ähnlicher Weise, wie aus einem ähnlichen Satze die Existenz der Function derselben Variabeln, die wir die Energie des Systems genannt haben, folgte. (Vgl. S. 52). In der That muss es eine (eindeutige, aber mit einer additiven willkührlichen Constanten behaftete) Function geben, welche die Eigenschaft hat, dass die Differenz der Werthe, die sie für den Anfangs- und Endzustand hat, jenem Integral gleich ist. Diese Function ist von Clausius die *Entropie* des Systems genannt worden.

Bezeichnet S diese Entropie, so ist also

$$dS = \frac{dQ}{T}.$$

Die Betrachtungen, die uns auf den Begriff der Entropie hier geführt haben, können offenbar auch auf den Fall ausgedehnt werden, dass die Temperatur der verschiedenen Theile des Systems eine verschiedene ist; man kann dann

$$dS = \sum \frac{dQ}{T}$$

setzen, wo die Summe sich auf die Theile bezieht, welche verschiedene Temperatur T haben. Die Entropie S ist, wenn die Zustände des Systems von beliebig vielen Variabeln abhängen, eine Function dieser Variabeln, wie es auch die Energie U ist. Zu beachten ist aber, dass, während der Begriff der Energie sich auf alle Veränderungen anwenden lässt, welche ein System von Körpern erleidet, der Begriff der Entropie sich nur auf *umkehrbare* Processe bezieht.

Sechste Vorlesung.

Anwendungen der beiden Hauptsätze. — Zustand des Systems bestimmt durch zwei Variable, als deren eine die Temperatur genommen wird — Ausdrücke für Energie und Entropie. — Fall, dass das Differential der äusseren Arbeit dasjenige der Temperatur nicht enthält. — Freie Energie, auch bei beliebig vielen Variabeln. — System nach Aussen abgeschlossen. — Umkehrbare, nicht umkehrbare Processe. — Wachsthum der Entropie. — Adiabatische, isothermische Processe. — Thermische Ausdehnung eines Körpers. — Specifische Wärme bei constantem Druck, bei constantem Volumen und bei anderen Bedingungen. — Gasförmiger Körper. — Gay Lussac- und Mariotte'sches Gesetz. — Messung der absoluten Temperatur. — Messung des Verhältnisses $C_p : C_v$ aus der Beobachtung adiabatischer Processe, insbesondere aus der Schallgeschwindigkeit. — Ideelle und wirkliche Gase.

§ 1.

Wir haben die beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie kennen gelernt und zwei mit diesen Sätzen verbundene Begriffe: den der *Energie* U und den der *Entropie* S. Sie beziehen sich auf ein System, das verschiedene Zustände durchlaufen kann, während ihm von Aussen Arbeit dW und Wärme dQ zugeführt wird. Die Zustände dachten wir uns charakterisirt durch eine beliebige Zahl von Variabeln, von denen U und S Functionen sind. Immer ist dann, wenn die Indices 0 und 1 sich auf zwei Zustände beziehn,

$$U_1 - U_0 = \int_0^1 (dW + dQ)$$

und, wenn die Veränderungen auf umkehrbarem Wege geschehen,

$$S_1 - S_0 = \int_0^1 \frac{dQ}{T}.$$

Nun sollen Anwendungen der beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmelehre auf verschiedene Processe gemacht werden, die in den Körpern stattfinden können, und mit Hülfe derselben Beziehungen abgeleitet werden zwischen den Grössen, die bei diesen Processen in Betracht kommen.

Wir wollen uns ein System von Körpern denken — das sich auch auf *einen* Körper reducieren kann — welches Zustände durchläuft, die durch *zwei* von einander unabhängige Variable bestimmt sind. Die eine von diesen soll die absolute Temperatur T sein, wobei vorausgesetzt ist, dass alle Punkte des Systems dieselbe Temperatur haben. Die andre Variable wollen wir x nennen und uns vorbehalten, über ihre Bedeutung je nach dem zu betrachtenden Falle zu verfügen. Der Zustand des Systems, also die Werthe von x und T sollen geändert werden können durch Zufuhr von Wärme und dadurch, dass man äussere Kräfte auf Theile des Systems wirken und Arbeit leisten lässt. Um zu bewirken, dass T um dT und x um dx wachse, sei es nöthig, die Wärmemenge dQ zuzuführen und die äufseren Kräfte die Arbeit dW leisten zu lassen. Wir setzen

$$\begin{aligned} dQ &= X dx + Y dT, \\ dW &= A dx + B dT \end{aligned}$$

und nehmen an, dass X, Y, A, B Functionen von x und T, d. h. bestimmt sind, wenn x und T bestimmte Werthe haben. Es ist das durchaus nicht immer der Fall (z. B. da nicht, wo die Reibung eine Rolle spielt); findet es statt, so ist der Process, bei dem x und T sich ändern, ein *umkehrbarer*; man braucht nämlich dem dQ und dem dW nur die entgegengesetzten Werthe zu geben, um zu bewirken, dass auch dx und dT die entgegengesetzten Werthe erhalten. Zur näheren Erläuterung des Gesagten diene folgendes Beispiel: Es sei das System ein schwerer Körper und eine horizontale Unterlage, auf welcher jener in einer Richtung mit Reibung verschiebbar ist. Es sei x die Verschiebung, die der Körper von einer gewissen Anfangslage aus erlitten hat. Dann ist

$$dW = A dx,$$

wo der absolute Werth von A gleich der Reibung ist; das Vorzeichen von A ist aber immer dem von dx gleich, da die Reibung immer der Bewegung entgegenwirkt. Es ist daher A *nicht* eine Function von x und T, sondern hängt von dem Vorzeichen von dx ab. Solche Fälle also schliessen wir aus, indem wir annehmen, dass X, Y, A, B Functionen von x und T sind. Zwischen diesen Functionen werden die zwei Hauptsätze zwei Relationen ergeben.

§ 2.

Es sei U die Energie des Systems: eine Function von x und T. Dann ist

$$\begin{aligned} dU &= dQ + dW \\ &= (X + A) dx + (Y + B) dT, \end{aligned}$$

also

$$\frac{\partial U}{\partial x} = X + A$$

und

$$\frac{\partial U}{\partial T} = Y + B,$$

somit

$$\frac{\partial (X + A)}{\partial T} = \frac{\partial (Y + B)}{\partial x}.$$

Das ist eine dieser beiden Relationen.

Es sei ferner S die Entropie des Systems: ebenfalls eine Function von x und T. Dann ist für eine umkehrbare Veränderung:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{X}{T}\,dx + \frac{Y}{T}\,dT,$$

also

$$\frac{\partial S}{\partial x} = \frac{X}{T},$$

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{Y}{T},$$

folglich

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{X}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{Y}{T}\right);$$

das ist die zweite von den Relationen, auf welche ich hingewiesen habe.

Es lassen sich dieselben in verschiedene bemerkenswerthe Formen bringen. Die Entwicklung der letzten giebt

$$\frac{X}{T} = \frac{\partial X}{\partial T} - \frac{\partial Y}{\partial x};$$

mit Hinzuziehung der ersten hat man also die Doppelgleichung

$$\frac{X}{T} = \frac{\partial X}{\partial T} - \frac{\partial Y}{\partial x} = \frac{\partial B}{\partial x} - \frac{\partial A}{\partial T}.$$

Andrerseits findet man aus der letzten auch

$$\frac{1}{T}\frac{\partial Y}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{X}{T}\right);$$

man hat also auch die Doppelgleichung

$$\frac{1}{T}\frac{\partial Y}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial X}{\partial T} - \frac{\partial Y}{\partial x}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial B}{\partial x} - \frac{\partial A}{\partial T}\right).$$

Aus A, B, X, Y kann man U und S finden und zwar offenbar in verschiedenen Formen ausgedrückt, da zwischen jenen vier Functionen zwei Relationen bestehn. Wir haben

$$\frac{\partial U}{\partial x} = A + X,$$

$$\frac{\partial U}{\partial T} = B + Y.$$

Es sei nun x_0 ein beliebig gewählter constanter Werth von x; dann ist

$$U = U_0 + \int_{x_0}^{x} dx (A + X),$$

$$U_0 = \int^{T} dT (B_0 + Y_0),$$

wobei U_0, B_0, Y_0 die Functionen von T bezeichnen, in welche U, B, Y übergehn, wenn man darin x_0 für x setzt, und wobei in dem ersten Integral T als constant zu betrachten ist. Bei entsprechender Bezeichnung hat man

$$S = S_0 + \int_{x_0}^{x} dx \left(\frac{X}{T}\right),$$

$$S_0 = \int^{T} dT \frac{Y_0}{T}.$$

Die Ausdrücke von U und S kann man schreiben

$$U = U_0 + \int_{x_0}^{x} dx \left\{A + T\left(\frac{\partial B}{\partial x} - \frac{\partial A}{\partial T}\right)\right\},$$

$$S = S_0 + \int_{x_0}^{x} dx \left(\frac{\partial B}{\partial x} - \frac{\partial A}{\partial T}\right).$$

Man sieht hieraus, dass U und S (bis auf die additiven Constanten, welche sie enthalten) bestimmt sind, wenn A und B als Functionen von x und T und Y_0 als Function von T gegeben ist.

Umgekehrt sind A, B, X, Y durch U und S ausgedrückt in den Gleichungen

$$X = T\frac{\partial S}{\partial x},$$

$$Y = T\frac{\partial S}{\partial T},$$

$$A = \frac{\partial U}{\partial x} - T\frac{\partial S}{\partial x},$$

$$B = \frac{\partial U}{\partial T} - T\frac{\partial S}{\partial T}.$$

§ 3.

Wenn x in gewisser Weise gewählt ist, so lassen sich U und S, also auch A, B, X, Y durch *eine* Function ausdrücken. Es sei so gewählt, dass

$$B = 0,$$

also

$$dW = A dx$$

ist*), dann ist

$$\frac{\partial U}{\partial T} = T \frac{\partial S}{\partial T}.$$

Man setze

$$S = -\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T};$$

dann wird

$$\frac{\partial U}{\partial T} = -T \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial T^2},$$

aber $T \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial T^2}$ ist ein vollständiger Differentialquotient, nämlich

$$T \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial T^2} = \frac{\partial}{\partial T}\left(T \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T} - \mathfrak{F}\right);$$

man genügt also dieser Gleichung durch

$$U = \mathfrak{F} - T \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T}$$

und hat so U und S durch die *eine* Function $\mathfrak{F}$ ausgedrückt. Dieselbe ist von Helmholtz**) die *freie Energie* des Systems genannt worden; es folgt aus den Gleichungen für S und U

$$\mathfrak{F} = U - TS,$$

woraus man ersieht, dass in $\mathfrak{F}$ ein Glied von der Form

$$a + bT$$

enthalten sein muss, wo a und b willkührliche Constanten sind, da in U und S je eine willkührliche additive Constante vorkommt. Für X, Y, A, B hat man

$$A = \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x},$$

$$B = 0,$$

$$X = -T \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial x \partial T},$$

$$Y = -T \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial T^2}.$$

Auch der Begriff der freien Energie findet Anwendung auf den Fall, dass eine beliebige Anzahl von Variabeln nöthig sind zur Charakterisirung der betrachteten Zustände des Systems. Es seien diese $x_1, x_2, \ldots$ und T; wieder seien dQ und dW die Wärmemenge und die Arbeitsgrösse, die dem Systeme zugeführt werden müssen, wenn $x_1, x_2, \ldots T$ wachsen um $dx_1, dx_2, \ldots dT$, und es sei

*) D. h. dass Temperaturänderung bei constantem x nicht mit Arbeitsleistung oder -Verbrauch verbunden ist. Die bezeichnete Wahl ist immer möglich, weil sich jede mechanische Arbeit ohne Einführung des Temperaturbegriffs definiren lässt. D. H.

**) H. v. Helmholtz, Sitzungsber. der Berl. Akad. vom 2. Febr., 27. Juni 1882. p. 22 u. 825. Gesammelte Abhdl. II, p. 968, 1883.

$$dQ = X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \cdots + Y dT,$$
$$dW = A_1 dx_1 + A_2 dx_2 + \cdots, \text{*)}$$

wo die Coefficienten der Differentiale Functionen von $x_1, x_2, \ldots T$ sind. Auch hier ist dann

$$dU = dQ + dW,$$
$$dS = \frac{dQ}{T},$$

woraus folgt

$$\frac{\partial U}{\partial x_1} = X_1 + A_1, \quad \frac{\partial S}{\partial x_1} = \frac{X_1}{T}, \quad A_1 = \frac{\partial}{\partial x_1}(U - TS),$$
$$\frac{\partial U}{\partial x_2} = X_2 + A_2, \quad \frac{\partial S}{\partial x_2} = \frac{X_2}{T}, \quad A_2 = \frac{\partial}{\partial x_2}(U - TS),$$
$$\cdots \qquad \cdots \qquad \cdots$$
$$\frac{\partial U}{\partial T} = Y, \quad \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{Y}{T}.$$

Setzt man wieder

$$\mathfrak{F} = U - TS,$$

also

$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} - T\frac{\partial S}{\partial T} - S,$$

so folgt aus den beiden letzten der obigen Gleichungen

$$S = -\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T}$$

und dann weiter

$$U = \mathfrak{F} - T\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T}.$$

Daraus ergiebt sich

$$A_1 = \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x_1}, \quad X_1 = -T\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial x_1 \partial T}, \quad Y = -T\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial T^2}.$$
$$A_2 = \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x_2}, \quad X_2 = -T\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial x_2 \partial T}.$$
$$\cdots \qquad \cdots$$

§ 4.

Bevor wir specielle Annahmen über die Beschaffenheit des betrachteten Systems einführen, wollen wir noch einige Schlüsse ziehn unter der Voraussetzung gewisser äusserer Bedingungen, denen das System unterworfen sein kann.

Stellen wir uns vor, dass dem Systeme weder Wärme noch Arbeit zugeführt wird, also

$$dQ = 0 \quad \text{und} \quad dW = 0$$

oder, wie wir sagen wollen, dass das System nach Aussen abgeschlossen ist; dann ist

$$U = \text{const.},$$
$$S = \text{const.}$$

*) Also auch hier $B = 0$. D. H.

Sind die möglichen Zustände des Systemes durch nur *zwei* Variable bedingt, so sind diese durch diese beiden Gleichungen bestimmt; es können gar keine Veränderungen stattfinden. Anders ist es aber, wenn mehr als zwei Variable in Betracht kommen; dann sind Veränderungen möglich, für die aber die beiden Differentialgleichungen

$$dQ = 0,$$
$$dW = 0$$

oder die beiden Integralgleichungen

$$U = \text{const.},$$
$$S = \text{const.}$$

gelten. Dabei ist aber vorausgesetzt, dass die Veränderungen, die stattfinden, *umkehrbare* sind.

§ 5.

Es ist schon darauf hingewiesen, dass es *nicht-umkehrbare* Processe giebt; als ein Beispiel eines solchen ist die mit *Reibung* stattfindende Verschiebung eines schweren Körpers auf einer horizontalen Unterlage angeführt (S. 63); andre Beispiele sind: die *Auflösung* eines Salzes in Wasser, die durch einen elektrischen Funken zu bewirkende *Vereinigung* von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser, die *Temperatur-Ausgleichung*, die stattfindet, wenn man zwei Körper von verschiedener Temperatur zusammenbringt. Der Begriff der Energie ist unmittelbar auch auf Processe, die nicht-umkehrbar sind, anwendbar; nicht so der Begriff der Entropie, der ja nur auf umkehrbare Processe sich bezieht. (Vgl. S. 61.) Auch auf nicht-umkehrbare Processe wird aber der Begriff der Entropie anwendbar, wenn die Veränderungen, die durch dieselben erzeugt werden, auch auf umkehrbarem Wege hervorgebracht werden können. Das ist möglich in dem Falle des mit Reibung auf einer horizontalen Unterlage beweglichen Körpers; man braucht den Körper nur aus seiner Anfangslage durch äussere Kräfte um eine beliebige Strecke von der Unterlage zu *heben*, dann die horizontale Bewegung auszuführen und endlich ihn auf die Unterlage herabzulassen; die Reibung ist dann eliminirt und der ganze Vorgang ein umkehrbarer. Auch die Auflösung eines Salzes in Wasser kann auf umkehrbarem Wege geschehn; man muss das Wasser in Dampf von genügender Verdünnung übergehn lassen, den Dampf mit dem Salz in Berührung bringen und nun seine Condensation durch Vermehrung des Druckes bewirken. Einen solchen Process werden wir später ausführlich erörtern; ich führe ihn hier an, als ein Beispiel dafür, dass Veränderungen, die auf nicht-umkehrbarem Wege geschehn, oft auch auf umkehrbarem Wege hervorgebracht werden können.

Denken wir uns ein nach Aussen hin abgeschlossenes System, in dem nicht-umkehrbare Processe stattfinden, aber nur Zustände vorkommen, welche aus einander auch durch umkehrbare Processe entstehen können. Jedem Zustande des Systems entspricht dann ein gewisser Werth der Entropie: *der* Werth, der sich ergiebt, wenn man annimmt, dass die Zustände auf umkehrbarem Wege geändert werden. Die Energie U bleibt in dem gedachten Falle constant; nicht so die Entropie S. Nehmen wir an, es gehe das System aus einem Zustande, auf den sich der Index 0 beziehen soll, über in einen, auf den sich der Index 1 bezieht. Den nicht-umkehrbaren Process, durch den dieser Uebergang geschieht, denken wir uns zu einem *Kreis*process ergänzt durch Hinzufügung von *umkehrbaren* Veränderungen, bei denen dann aber gewisse Einwirkungen auf das System von Aussen stattfinden müssen. Ueber diesen Kreisprocess ausgedehnt, ist nach S. 62*)

$$\int \frac{dQ}{T} = \int_0^1 \frac{dQ}{T} + S_0 - S_1 .$$

Dieser Ausdruck ist nach dem zweiten Hauptsatz (S. 60) kleiner oder gleich Null; andererseits ist, da bei dem Uebergange von 0 zu 1 keine äussere Einwirkung stattfinden soll,

$$\int_0^1 \frac{dQ}{T} = 0;$$

mithin

$$S_0 - S_1 \overline{\overline{<}} 0,$$

d. h.

$$S_1 \overline{\overline{>}} S_0 .$$

Das Resultat ist also, dass bei dem abgeschlossenen Systeme kein Process stattfinden kann, bei dem die Entropie verkleinert würde.

Clausius**) hat diese Schlüsse auch auf das Weltall angewendet und die Sätze ausgesprochen: Die Energie der Welt ist constant. Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.

Das setzt aber voraus, dass alle Veränderungen, die in der Welt stattfinden, auf umkehrbarem Wege vor sich gehen *könnten.****)

Wir haben oben vorausgesetzt, dass bei dem Uebergange des Systems aus dem Zustande 0 in den Zustand 1 weder Wärme noch

*) Hierbei bedeutet dQ die Wärmemenge, welche im Laufe des Kreisprocesses aus einem Reservoir von der Temperatur T in das System übergegangen ist. Während des ersten, nichtumkehrbaren Theils des Kreisprocesses ist $dQ = 0$, weil derselbe ohne jede äussere Einwirkung verläuft. D. H.

**) Clausius, Poggendorff's Ann. 125. p. 400.

***) Bis jetzt ist noch keine Veränderung aufgefunden worden, bei der diese Voraussetzung zu einem Widerspruch mit der Erfahrung führt. D. H.

Arbeit ihm von Aussen zugeführt werde; bei unseren Schlüssen haben wir aber nur benutzt, dass die zugeführte Wärme $dQ = 0$ ist. Sobald dieses der Fall ist, muss also

$$S_1 \geqq S_0$$

sein. Die genannte Bedingung wird erfüllt sein, wenn das System in eine für Wärme undurchdringliche Hülle eingeschlossen ist, oder auch, wenn der Process so schnell vor sich geht, dass während desselben keine merkliche Wärmemenge nach Aussen abgegeben oder von Aussen aufgenommen werden kann. Man nennt solche Processe, für die $dQ = 0$ ist, *adiabatische.*

§ 6.

Wir wollen auch den Fall in's Auge fassen, dass während des Ueberganges des Systemes vom Zustande 0 in den Zustand 1 die Temperatur dieselbe bleibt, der Process ein sogenannter *isothermischer* ist. Das wird näherungsweise der Fall sein, wenn die Umgebung des Systems eine constante Temperatur besitzt und der Process sehr langsam vor sich geht. Dieselbe Betrachtung, die wir für ein abgeschlossenes System durchgeführt haben, führt dann auch hier zu der Ungleichung

$$\int_0^1 \frac{dQ}{T} + S_0 - S_1 \leqq 0;$$

hier aber ist nicht $dQ = 0$; dafür ist T constant und das Integral gleich

$$\frac{Q}{T},$$

wenn man unter Q die Wärmemenge versteht, die dem Systeme von Aussen zugeführt ist. Man hat dann also

$$\frac{Q}{T} + S_0 - S_1 \leqq 0.$$

Die Wärmemenge Q wollen wir anders ausdrücken. Es sei W die dem System von Aussen zugeführte Arbeit, so dass

$$Q + W = U_1 - U_0.$$

Die Ungleichung wird dann

$$(U_1 - TS_1) - (U_0 - TS_0) \leqq W,$$

also, wenn $\mathfrak{F}$ wieder die freie Energie bedeutet,

$$\mathfrak{F}_1 - \mathfrak{F}_0 \leqq W.$$

Es ist hierdurch ein Kriterium dafür gegeben, ob ein Process (z. B. die Auflösung eines Körpers oder eine gewisse chemische Umsetzung) bei gleichbleibender Temperatur *„von selbst“*, d. h. ohne Zufuhr von

positiver äusserer Arbeit geschehen kann. Findet eine solche nicht statt, so ist

$$W \leqq 0;$$

es muss also sein:

$$\mathfrak{F}_1 \leqq \mathfrak{F}_0,$$

d. h. ein isothermischer Process, durch den die freie Energie vergrössert wird, kann unmöglich von selbst eintreten. Es ist die Behauptung ausgesprochen, dass nur solche chemische Processe von selbst eintreten könnten, bei welchen positive Wärme entwickelt würde, bei denen also

$$Q < 0 \qquad \text{oder} \qquad U_1 < U_0$$

wäre.*) Das ist aber nicht richtig.

§ 7.

Wir wollen nun bestimmte Processe, zuerst die *thermische Ausdehnung* eines Körpers, untersuchen.

Unser System sei die Masseneinheit eines im Gleichgewicht befindlichen Körpers, auf dessen Oberfläche der überall gleiche, senkrechte Druck p wirkt; v sei das Volumen. Wir gehen aus von den Gleichungen (S. 63)

$$dQ = X\,dx + Y\,dT,$$
$$dW = A\,dx + B\,dT,$$

und müssen zunächst über die Bedeutung von x verfügen. Immer ist

$$\text{für } dx = 0 \qquad \frac{dQ}{dT} = Y,$$

d.h. immer ist Y die specifische Wärme des Körpers bei constantem x; diejenige specifische Wärme, welche man im Sinne hat, wenn man schlechthin von der specifischen Wärme eines Körpers redet, und welche durch directe Messungen für die meisten Körper bestimmt ist, ist die specifische Wärme bei *constantem Druck*. Diese wollen wir in unsere Rechnungen einführen und zu diesem Zwecke

$$x = p$$

setzen; dann wird (wie wir schreiben wollen)

$$Y = C_p.$$

Um die Bedeutung von X zu finden, führen wir die specifische Wärme bei *constantem Volumen* C_v ein; es ist nämlich:

$$C_v = \frac{dQ}{dT} \qquad \text{für } dv = 0,$$

d. h.

$$\text{für } \frac{\partial v}{\partial p}\,dp + \frac{\partial v}{\partial T}\,dT = 0,$$

also durch Benutzung des Werthes von dQ:

*) Das „Princip der grössten Arbeit" von Berthelot. D. H.

$$C_v = -X \frac{\frac{\partial v}{\partial T}}{\frac{\partial v}{\partial p}} + C_p$$

oder

$$X = (C_p - C_v) \frac{\frac{\partial v}{\partial p}}{\frac{\partial v}{\partial T}}.$$

Ferner ist

$$dW = -p\,dv = A\,dp + B\,dT,$$

also, da $dv = \frac{\partial v}{\partial p}\,dp + \frac{\partial v}{\partial T}\,dT$,

$$A = -p \frac{\partial v}{\partial p},$$

$$B = -p \frac{\partial v}{\partial T},$$

woraus folgt:

$$\frac{\partial B}{\partial p} - \frac{\partial A}{\partial T} = -\frac{\partial v}{\partial T}.$$

Zwischen X, Y, A, B haben wir zwei Relationen in verschiedenen Formen abgeleitet. Wir wählen diese (S. 64)

$$X = T\left(\frac{\partial B}{\partial x} - \frac{\partial A}{\partial T}\right),$$

und

$$\frac{\partial Y}{\partial x} = T \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial B}{\partial x} - \frac{\partial A}{\partial T}\right).$$

Daraus folgt hier

$$C_p - C_v = -T \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)^2}{\frac{\partial v}{\partial p}}$$

und

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = -T \frac{\partial^2 v}{\partial T^2}.$$

Die Ausdrücke für U und S (S. 65)

$$U = U_0 + \int_{x_0}^{x} dx \left\{A + T\left(\frac{\partial B}{\partial x} - \frac{\partial A}{\partial T}\right)\right\},$$

$$U_0 = \int^{T} dT\,(B_0 + Y_0),$$

$$S = S_0 + \int_{x_0}^{x} dx \left(\frac{\partial B}{\partial x} - \frac{\partial A}{\partial T}\right),$$

$$S_0 = \int^{T} dT\,\frac{Y_0}{T}$$

werden hier bei entsprechender Bezeichnung:

$$U = U_0 - \int_{p_0}^{p} dp \left\{ p \frac{\partial v}{\partial p} + T \frac{\partial v}{\partial T} \right\},$$

$$U_0 = \int^{T} dT \left(C_{p_0} - p_0 \frac{\partial v_0}{\partial T} \right) = \int^{T} dT\, C_{p_0} - p_0 v_0,$$

$$S = S_0 - \int_{p_0}^{p} dp \frac{\partial v}{\partial T},$$

$$S_0 = \int^{T} \frac{dT}{T} C_{p_0}.$$

Die Differentialgleichung für eine *adiabatische* Veränderung, nämlich*)

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{T}{Y} \left(\frac{\partial B}{\partial x} - \frac{\partial A}{\partial T} \right)$$

wird

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T}{C_p} \frac{\partial v}{\partial T}.$$

Neben den specifischen Wärmen C_p und C_v hat man bisweilen noch andere Arten der specifischen Wärme zu betrachten: solche, bei denen $\frac{dp}{dT}$ einen irgendwie gegebenen Werth hat. Es sei C eine solche; so ist

$$C = \frac{dQ}{dT} = C_p + X \frac{dp}{dT},$$

wo für $\frac{dp}{dT}$ eben der gegebene Werth zu setzen ist. Substituirt man hier für X seinen Werth

$$X = T \left(\frac{\partial B}{\partial p} - \frac{\partial A}{\partial T} \right) = -T \frac{\partial v}{\partial T},$$

so erhält man

$$C = C_p - T \frac{\partial v}{\partial T} \frac{dp}{dT}.$$

§ 8.

Jetzt wollen wir annehmen, der Körper sei ein *Gas*. Regnault hat durch seine Versuche gefunden, dass für ein solches C_p sich *nicht* mit p ändert, dass also

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = 0.$$

Dieser Satz ist von hoher theoretischer Wichtigkeit; aus ihm und der zweiten unserer beiden Relationen (S. 72) folgt

---

*) Aus $dQ = 0$ folgt

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{X}{Y}$$

und daraus die Gleichung im Text. D. H.

$$\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} = 0,$$

also

$$v = aT + b,$$

wo a und b von T unabhängig sind, aber von p abhängen können. Wir nehmen an, dass sowohl v als auch T beliebig klein gemacht werden kann; es muss dann, da v und T beide positiv, a positiv und b Null sein;*) also

$$v = aT,$$

d. h. v ist mit T proportional. Wir sind so zu einem praktisch anwendbaren Mittel gekommen, um Temperaturänderungen zu messen an den Volumenvergrösserungen, die ein Gas bei constantem Drucke durch dieselben erfährt. Sind v_0 und v_{100} die Volumina bei 0° C und 100° C, und setzt man, wie wir es schon früher (S. 58) gethan haben, fest, dass die Differenz der beiden Werthe von T bei diesen beiden Temperaturen gleich 100 ist, so ist

$$\frac{v_{100} - v_0}{100} = a,$$

also

$$T = v \frac{100}{v_{100} - v_0}.$$

Verschiedene Gase müssen übereinstimmende Werthe von T liefern; das stimmt überein mit dem sogenannten *Gay-Lussac'schen Gesetze*, nach dem, wie man zu sagen pflegt, alle Gase bei gleicher Erwärmung und gleichbleibendem Drucke sich um gleich viel ausdehnen. Nach den Versuchen von Regnault und von Magnus ist bei dem Drucke *einer* Atmosphäre für atmosphärische Luft und Wasserstoff sehr nahe

$$\frac{v_{100} - v_0}{v_0} = 0{,}3665 = \frac{1}{2{,}73};$$

daraus folgt für die Temperatur von 0° C

$$T_0 = \frac{v_0}{v_{100} - v_0} 100 = 273.$$

Auf diese Weise haben wir eine Bestimmung der Lage des absoluten Nullpunkts der Wärme gewonnen.

Die Grösse, die wir mit a bezeichnet haben, ist von p abhängig. Das *Mariotte'sche Gesetz* lehrt diese Abhängigkeit kennen; nach ihm ist bei gleicher Temperatur v mit $\frac{1}{p}$ proportional; wir haben also

$$v = \frac{RT}{p},$$

wo R von p und T unabhängig, also nur durch die chemische Natur des Gases bedingt ist; offenbar ist R mit dem specifischen Gewicht desselben, bei einer festen Temperatur und einem festen Druck gemessen, umgekehrt proportional.

*) Denn wäre z. B. b positiv, so würde für kleine Werthe von v T negativ. D. H.

§ 9.

Führen wir nun diesen Werth von v in die Gleichungen, die wir abgeleitet haben, ein. Es ist

$$\frac{\partial v}{\partial T} = \frac{R}{p},$$

$$\frac{\partial v}{\partial p} = -\frac{v}{p},$$

daher wird die erste von unseren beiden Relationen S. 72

$$C_p - C_v = R.$$

Die Differenz $C_p - C_v$ ist also von p und T unabhängig; da, wie schon benutzt, C_p nicht von p abhängt, so hängt auch C_v nicht davon ab. Nach Versuchen von Regnault ist C_p auch von T nicht abhängig, und daher auch C_v nicht; es sind also C_p und C_v Constanten, die mit der Constanten R in der gefundenen Relation stehen.

Für U und S findet sich nach den Formeln S. 73

$$U = U_0 = T(C_p - R) + \text{const} = TC_v + \text{const},$$

$$S = C_p \log T - R \log p + \text{const}.$$

Die adiabatische Differentialgleichung ist

$$\frac{dT}{dp} = \frac{R}{C_p} \cdot \frac{T}{p}$$

oder, wenn

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma,$$

also

$$R = (\gamma - 1)\, C_v$$

gesetzt wird:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{T}{p},$$

woraus folgt

$$\log T = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \log p + \text{const},$$

eine Gleichung, die keine andere ist, wie

$$S = \text{const},$$

welche ja allgemein für umkehrbare adiabatische Processe gilt. Zu dieser Gleichung können wir die identischen hinzufügen

$$\gamma \log v + \log p = \text{const}$$

und

$$\log T + (\gamma - 1) \log v = \text{const}.$$

Die Werthe der mit const bezeichneten Grössen lassen sich ermitteln, wenn man ein Paar zusammengehöriger Werthe von zweien der drei Grössen p, T, v kennt und auch γ bekannt ist.

Den Werth von γ für verschiedene Gase hat man mit Hülfe

dieser Gleichungen aus Versuchen*) zu ermitteln gesucht, bei denen die Temperaturänderung gemessen wurde, die eine Gasmasse erfuhr, wenn sie plötzlich zusammengedrückt oder ausgedehnt wurde. Solche Versuche sind schwierig, weil sie so angeordnet sein müssen, dass die Wärmemenge zu vernachlässigen ist, die die Luftmasse während der Dichtigkeitsänderung an die Gefässwände abgiebt oder von ihnen aufnimmt. Mit Anwendung aller möglichen Vorsichtsmassregeln fand Röntgen für trockene atmosphärische Luft $\gamma = 1{,}405$.

§ 10.

Ein indirecter Weg zur Bestimmung von γ, der manche Vortheile bietet, beruht darauf, dass die *Schallgeschwindigkeit* in einem Gase von dem Werthe von γ abhängig ist.

Ist μ die Dichtigkeit, p der Druck in einem Gase, so ist, wie in der Hydrodynamik gelehrt wird,**) das Quadrat der Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer unendlich kleinen Bewegung

$$\omega^2 = \frac{dp}{d\mu}.$$

Beim Schalle wechseln die verschiedenen Dichtigkeiten so schnell, dass die Wärme, die durch Verdichtung erregt oder durch Verdünnung verbraucht ist, nicht merklich an die Umgebung abgegeben oder von ihr ersetzt wird; es ist also die Beziehung zwischen p und μ als die adiabatische anzunehmen. Da

$$\mu = \frac{1}{v},$$

so ist also

$$\log p - \gamma \log \mu = \text{const},$$

also

$$\frac{dp}{p} = \gamma \frac{d\mu}{\mu}$$

oder

$$\frac{dp}{d\mu} = \gamma \frac{p}{\mu} = \gamma v p.$$

(Bei sehr langsamen Schwingungen würde $T = \text{const}$, d. h. $\frac{p}{\mu} = \text{const}$, also

$$\frac{dp}{d\mu} = \frac{p}{\mu} = vp$$

sein.)

Ist ω die Geschwindigkeit des Schalles, so ist also

$$\omega^2 = \gamma R T.$$

Nach Moll und van Beck***) ist für trockene atmosphärische Luft

*) Unter Anderen Röntgen, Pogg. Ann. *141*, p. 552, 1870 und *148*, p. 580. 1873.

**) Kirchhoff, Mechanik, 23. Vorlesung, § 1.

***) Schröder van der Kolk, Pogg. Ann. *124*. p. 453. 1865.

bei 0^0 C, oder $T = 273$:

$$\omega = 332{,}8 \text{ m in 1 sec.}$$

R findet man aus

$$R = \frac{vp}{T},$$

wo p und T beliebig gewählt sein können; man wähle die Temperatur von 0^0 C, p gleich dem Drucke einer Atmosphäre; dann ist

$$p = \frac{1033 \text{ gr}}{1 \text{ qcm}} \; \frac{9{,}809 \text{ m}}{(1 \text{ sec})^2},$$

wenn 1 gr die *Masse* eines Grammes bedeutet; der Werth von v ist dabei nach Regnault

$$v = \frac{773{,}3 \text{ ccm}}{1 \text{ gr}}.$$

Daraus folgt

$$vp = 78340 \left(\frac{1 \text{ m}}{1 \text{ sec}}\right)^2$$

und, da $T = 273$,

$$R = 286{,}9 \left(\frac{1 \text{ m}}{1 \text{ sec}}\right)^2 \frac{1}{1^0 \text{ C}}$$

und weiter

$$\gamma = \frac{\omega^2}{RT} = 1{,}414,$$

in naher Uebereinstimmung mit dem Resultat von Röntgen.

§ 11.

Einen dritten Weg zur Bestimmung von γ bietet die Gleichung

$$C_p - C_v = R,$$

die sich schreiben lässt

$$C_p \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) = R.$$

Den Werth von R haben wir eben berechnet; C_p kann man aus vorliegenden Beobachtungen berechnen. Unter Zugrundelegung einer anderen Einheit der Wärmemenge, als wir sie hier benutzt haben, ist von Regnault die specifische Wärme der Luft

$$c_p = 0{,}2375$$

gefunden worden. Die Einheit der Wärmemenge, auf welche diese Zahl sich bezieht, ist diejenige, welche die Masseneinheit Wasser von 0^0 C um die Einheit der Temperaturänderung erwärmt, wobei dann die specifische Wärme des Wassers bei 0^0 C $= 1$ wird, während wir hier als Einheit die Wärmemenge benutzt haben, welche äquivalent der Einheit der Arbeit ist. Ist $\varkappa$ das mechanische Aequivalent *jener* Wärmeeinheit, so ist daher

$$C_p = \varkappa\, c_p.$$

Nun ist nach Joule

$$\varkappa = \frac{423{,}5 \text{ m}}{1^0 \text{ C}} \; \frac{9{,}809 \text{ m}}{(1 \text{ sec})^2} = 4154 \left(\frac{1 \text{ m}}{1 \text{ sec}}\right)^2 \frac{1}{1^0 \text{ C}}.$$

Daraus ergiebt sich C_p, und mittelst des Werthes von R:

$$\gamma = 1{,}410.$$

Wir machen noch einige numerische Angaben über die Temperaturerhöhung, die eintritt, wenn die Luft zusammengedrückt wird, und zwar so plötzlich, dass keine merkliche Wärme aufgenommen oder verbraucht wird. Die Luft habe zunächst das Volumen v_0 und die Temperatur $T_0 = 273$, sie werde dann plötzlich auf das Volumen v comprimirt. Wir wollen die Temperatur T bestimmen, welche sie dann besitzt. Wir benutzen die Formeln (S. 75)

$$\log T + (\gamma - 1) \log v = \text{const},$$
$$\log T_0 + (\gamma - 1) \log v_0 = \text{const}.$$

Die Constante ist in beiden Gleichungen dieselbe. Durch Subtraction erhält man

$$\log\left(\frac{T}{T_0}\right) = (\gamma - 1) \log\left(\frac{v_0}{v}\right),$$

folglich

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma - 1} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{0{,}41},$$

wenn $\gamma = 1{,}410$ gesetzt wird.

Man findet hieraus:

$$\text{für } \frac{v}{v_0} = \frac{1}{2} \quad \text{ist} \quad T - T_0 = 90^0\text{ C}$$
$$\frac{1}{4} \qquad 209^0\text{ C}$$
$$\frac{1}{10} \qquad 429^0\text{ C}.$$

Man sieht, dass bei plötzlicher starker Compression die Luft in Glühhitze versetzt werden kann. Auf dieser Thatsache beruht das pneumatische Feuerzeug.

Die wirklichen Gase zeigen, wenn auch kleine, Abweichungen von dem Mariotte'schen Gesetze; ohne Zweifel ist bei ihnen auch das Regnault'sche Gesetz, nach dem c_p constant sein soll, nicht in aller Strenge erfüllt, wenn auch directe Messungen noch keine Veränderlichkeit von c_p gezeigt haben. Gase, von denen man annimmt, dass sie in aller Strenge die Eigenschaften besitzen, die wir hier entwickelt haben, nennt man *ideelle* Gase. Man kann annehmen, dass im Allgemeinen ein jedes Gas einem ideellen um so mehr sich nähert, je geringer seine Dichtigkeit wird.

Siebente Vorlesung.

Körper von beliebigem Aggregatzustand. — Anwendung auf flüssiges Wasser. — Fester cylindrischer Körper, der einem Zuge in der Längsrichtung unterworfen ist. — Energie eines Gases. — Joule'scher Ausströmungsversuch. — Abweichungen von dem ideellen Gaszustand, nachgewiesen durch die Versuche von W. Thomson und Joule, mittelst Ausströmen durch einen Pfropf von Watte. — Modification des Gesetzes von Mariotte und Gay Lussac.

§ 1.

Die Gleichungen der mechanischen Wärmetheorie, aus denen wir die Eigenschaften eines ideellen Gases abgeleitet haben, wollen wir nun auf einen anderen Körper, sei er fest, flüssig oder gasförmig, anwenden; *die* Voraussetzung aber behalten wir bei, dass der Druck ein überall gleicher und senkrechter sei. Wir nehmen zuerst die Gleichung (S. 72)

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = - T \frac{\partial^2 v}{\partial T^2}$$

oder

$$\frac{\partial c_p}{\partial p} = - \frac{1}{\varkappa} T \frac{\partial^2 v}{\partial T^2}.$$

Für ein ideelles Gas schlossen wir aus dieser Gleichung und der Annahme

$$\frac{\partial c_p}{\partial p} = 0,$$

dass v mit T proportional oder $\frac{\partial v}{\partial T}$ von T unabhängig sein müsse. Bei einem Körper, bei dem dieses nicht der Fall ist, muss auch c_p mit p variiren, und, wenn wir $\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}$ kennen, so können wir $\frac{\partial c_p}{\partial p}$ berechnen.

Eine sehr auffallende Veränderlichkeit des $\frac{\partial v}{\partial T}$ mit der Temperatur bietet das Wasser dar, das bei etwa 4° C ein Maximum der Dichtigkeit zeigt. Wenden wir auf dieses unsere Gleichung an.

Setzt man

$$T - 273 = t,$$
$$1^0 \mathrm{C} = 1,$$
$$1 \mathrm{gr} = 1,$$
$$1 \mathrm{cm} = 1.$$

so ist nach Kopp*) zwischen $t = 0$ und $t = 25$

$$v = \frac{1}{0{,}999877}\left\{1 - \frac{6{,}1045}{10^5}t + \frac{7{,}7183}{10^6}t^2 - \frac{3{,}734}{10^8}t^3\right\}.$$

Das Minimum von v ist gleich 1 und findet statt bei $t = 4{,}08$.

Hieraus folgt für t nahe Null

$$\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} = 1{,}54 \cdot 10^{-5}.$$

Berechnen wir nun dc_p für $dp = 1$ Atmosphäre, also

$$dc_p = -\frac{1}{\varkappa} T \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \cdot 1 \text{ Atm.}$$

Wir haben

$$T = 273$$

und, wenn noch

$$1 \sec = 1,$$
$$1 \text{ Atm} = 1033 \cdot 980{,}9 = 1{,}013 \cdot 10^6,$$
$$\varkappa = 4{,}154 \cdot 10^7$$

gesetzt wird, so ist

$$dc_p = -1{,}025 \cdot 10^{-4}.$$

Das c_p für $t = 0$, welches für kleine Drucke gleich 1 gesetzt ist, würde bei einer Steigerung des Druckes um 100 Atmosphären nur etwa um 0,01 abnehmen; das ist zu wenig, als dass es bei dem Versuche hätte bemerkt werden können.

§ 2.

Betrachten wir jetzt die andere von unseren beiden Relationen (S. 72)

$$C_p - C_v = -T\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)^2}{\frac{\partial v}{\partial p}}$$

oder

$$c_p - c_v = -\frac{1}{\varkappa} T \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)^2}{\frac{\partial v}{\partial p}}.$$

Die Bedeutung der hier vorkommenden Differentialquotienten ist die, dass

$\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial T}$ der thermische Ausdehnungscoefficient,

$\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial p}$ die Zusammendrückbarkeit

*) Pogg. Ann. 72, p. 1 u. 223. 1847.

des Körpers ist. Kennt man diese, so kann man hiernach $c_p - c_v$, also auch c_p und c_v berechnen. Es ist immer

$$c_p \geqq c_v,$$

da $\frac{\partial v}{\partial p}$ stets negativ ist, welches auch das Vorzeichen von $\frac{\partial v}{\partial T}$ sei. Bei Wasser ist bei etwa 4° C

$$\frac{\partial v}{\partial T} = 0,$$

also

$$c_v = c_p.$$

Berechnen wir c_v für Wasser bei 0° C. Nach der schon benutzten Formel von Kopp ist hier

$$\frac{\partial v}{\partial T} = -6{,}1 \cdot 10^{-5}.$$

Nach Grassi ist die Zusammendrückbarkeit des Wassers

$$\frac{\partial v}{\partial p} = 5{,}0 \cdot 10^{-5} \frac{1}{1 \text{ Atm}} = 5{,}0 \cdot 10^{-11}.$$

Hieraus folgt, da

$$c_p = 1,$$
$$c_v = 0{,}9995.$$

Auf ähnlichem Wege findet man nach Versuchen von Regnault aus:

$$c_p = 1{,}0016; \quad c_v = 0{,}9918 \text{ für } 25^0 \text{ C},$$
$$= 1{,}0042; \quad = 0{,}9684 \quad 50^0 \text{ C}.$$

Auch an die Differentialgleichung eines adiabatischen Processes (S. 73)

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T}{C_p} \frac{\partial v}{\partial T}$$

oder

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T}{\varkappa c_p} \frac{\partial v}{\partial T}$$

wollen wir ein paar Bemerkungen knüpfen. Sie zeigt, dass eine Vermehrung des Druckes Erwärmung oder Abkühlung bewirkt, je nachdem $\frac{\partial v}{\partial T}$ positiv oder negativ ist. Beides kommt beim Wasser vor. Bei diesem fand Joule für dp = etwa 25 Atmosphären

$$dT = -0^0{,}008 \text{ C} \quad \text{für} \quad t = 1^0{,}2 \text{ C}$$
$$= +0{,}020 \qquad = 11^0{,}7$$
$$= +0{,}054 \qquad = 30^0{,}0$$

in fast völliger Uebereinstimmung mit der Theorie.

§ 3.

Wie für eine Flüssigkeit gelten die entwickelten Formeln auch für einen *festen* Körper, wenn dieser einem überall gleichen, senkrechten Druck ausgesetzt ist. Ganz ähnliche Gleichungen kann man

aber auch für den Fall bilden, dass ein cylindrischer fester Körper (ein Stab, Draht oder Faden) nur in der Richtung seiner Länge einem Zuge ausgesetzt wird. Nennen wir P diesen Zug, etwa das Gewicht, das an das untere Ende des Drahtes gehängt ist, während das obere fest ist; l sei die Länge. Nehmen wir P und T als Variable, die den Zustand des Körpers bedingen, d. h. setzen wir in den allgemeinen Formeln (S. 63) $x = P$. Wir haben dann

$$dW = P\,dl,$$

d. h.

$$A = P\frac{\partial l}{\partial P},$$

$$B = P\frac{\partial l}{\partial T},$$

daraus:

$$\frac{\partial B}{\partial x} - \frac{\partial A}{\partial T} = \frac{\partial l}{\partial T}.$$

Ferner ist

$$Y = C_P.$$

Um X zu finden, führen wir C_l ein; es ist

$$C_l = \frac{dQ}{dT} \quad \text{für} \quad dl = 0,$$

d. h. für

$$\frac{\partial l}{\partial P}dP + \frac{\partial l}{\partial T}dT = 0,$$

woraus folgt

$$C_l = -X\frac{\frac{\partial l}{\partial T}}{\frac{\partial l}{\partial P}} + C_P,$$

also

$$X = (C_P - C_l)\frac{\frac{\partial l}{\partial P}}{\frac{\partial l}{\partial T}}.$$

Daher nehmen die Gleichungen (S. 64)

$$X = T\left(\frac{\partial B}{\partial x} - \frac{\partial A}{\partial T}\right),$$

$$\frac{\partial Y}{\partial x} = T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial B}{\partial x} - \frac{\partial A}{\partial T}\right)$$

die Form an:

$$C_P - C_l = T\frac{\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)^2}{\frac{\partial l}{\partial P}},$$

$$\frac{\partial C_P}{\partial P} = T\frac{\partial^2 l}{\partial T^2}.$$

Für eine adiabatische Aenderung erhält man aus der Gleichung S. 73

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{T}{Y}\left(\frac{\partial B}{\partial x} - \frac{\partial A}{\partial T}\right)$$

die Gleichung

$$\frac{dT}{dP} = -\frac{T}{C_p}\frac{\partial l}{\partial T}.$$

Die letzte Gleichung zeigt, dass mit der Vermehrung des Zuges eine Abkühlung oder Erwärmung eintritt, je nachdem der Körper bei der Erwärmung (und gleichbleibendem Zuge) sich ausdehnt oder zusammenzieht. Es ist dies von Joule durch Versuche an Metallstäben und, in besonders auffallender Weise, an Streifen vulkanisirten Kautschuks bestätigt worden. Die Metalle dehnten sich bei der Erwärmung aus und zeigten demgemäss bei der Vermehrung des Zuges Abkühlung. Ebenso verhielt sich Kautschuk, wenn die Spannung einen gewissen Werth nicht überstieg; that sie das, so wurde das Verhalten des Kautschuks das entgegengesetzte: er zog sich zusammen bei der Erwärmung und erwärmte sich bei weiterer Vermehrung des Zuges. Was die *Grösse* der beobachteten Temperaturänderungen betrifft, so stimmte diese, auch bei den Metallen, nicht ganz mit den theoretisch berechneten überein; ja bei den Versuchen mit Metalldrähten fand Edlund diese Temperaturänderungen nur etwa gleich zwei Drittel der theoretisch berechneten. Der Grund hiervon ist noch nicht aufgeklärt; man kann argwöhnen, dass die Temperaturmessungen, welche mit Hülfe eines sogenannten Thermoelementes ausgeführt wurden, nicht zuverlässig genug waren; oder, dass eine der Annahmen, die bei der Berechnung der Formel gemacht wurden, nicht richtig war; oder endlich, dass die Formel sich auf diese Versuche nicht anwenden lässt, weil bei ihnen innere Reibung, bleibende Dehnung oder elastische Nachwirkung eine wesentliche Rolle spielen und bewirken, dass der Vorgang nicht als ein umkehrbarer betrachtet werden darf.*)

§ 4.

Wir wollen noch einmal zur Betrachtung des Falles zurückkehren, dass unser Körper die Masseneinheit eines *Gases* ist, um gewisse Betrachtungen kennen zu lernen, die man über die Abweichungen eines solchen von einem ideellen Gase angestellt hat.

Die Energie U der Masseneinheit eines *ideellen* Gases ist, wie wir gesehen haben,

$$U = C_v \cdot T,$$

wo C_v eine Constante ist. Lässt man das Gas ohne Zufuhr von Arbeit und Wärme ein anderes Volumen annehmen, so bleibt U sich gleich, es muss also auch T dasselbe bleiben. Hängt aber U ausser von T auch von v ab, wie es bei einem wirklichen Gase genau genommen der Fall ist, so muss unter diesen Umständen T sich

*) Vgl. hierzu H. Haga, Wied. Ann. 15, p. 1, 1882. D. H.

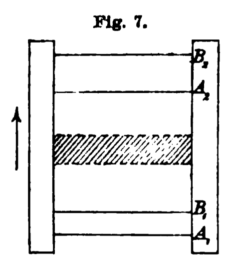
ändern. Um zu sehen, ob das geschieht, hat Joule einen berühmten Versuch angestellt. Er schloss das Gas in ein Gefäss A ein, das durch eine, durch einen Hahn verschliessbare Röhre mit einem zweiten Gefässe B von gleichem Inhalt communicirte, welches luftleer gemacht war. Bei dem Versuch wurde der Hahn geöffnet. Nach kurzer Zeit war die Bewegung durch Reibung zerstört und es hatte das Gas (auf nicht-umkehrbarem Wege) das doppelte Volumen angenommen. Arbeit war dem Gase nicht zugeführt. Um die etwa zugeführte Wärmemenge und gleichzeitig die schliessliche Temperatur des Gases messen zu können, waren beide Gefässe in *eine* Wassermasse gestellt, in welche ein äusserst empfindliches Thermometer tauchte. Bei Versuchen mit atmosphärischer Luft, bei denen der Druck im Gefässe A bis 22 Atmosphären getrieben war, zeigte der Stand dieses Thermometers aber nicht die geringste Veränderung; es verhielt sich die Luft, wie ein ideelles Gas. Es darf das auch nicht Wunder nehmen: die Masse der Luft war zu klein gegen die Masse der Gefässwandungen und des umgebenden Wassers, als dass Temperaturänderungen des letzteren hätten merklich werden können.

§ 5.

Bei anders angeordneten Versuchen, die von Sir W. Thomson und Joule in Gemeinschaft ausgeführt wurden, sind Abweichungen der atmosphärischen Luft von einem ideellen Gase deutlich hervorgetreten.

In einer Röhre von Buchsbaumholz war ein Pfropfen von Watte angebracht, die zwischen zwei durchlöcherten Metallplatten eingepresst war. Durch diesen Pfropfen wurde mit Hülfe einer Druckpumpe ein bleibender Luftstrom hindurchgepresst und auf beiden Seiten Druck und Temperatur gemessen, wenn der Zustand ein stationärer geworden war. Hinter dem Pfropfen war eine kleine Temperaturerniedrigung zu constatiren. Dies war, wie wir sogleich sehen werden, eine Folge davon, dass die Luft sich *nicht* wie ein vollkommenes Gas verhält. Fassen wir die Gasmenge ins Auge, die in einem Augenblick zwischen den Querschnitten A_1 und A_2 liegt, und betrachten den Zuwachs, den die Energie dieser Masse in dem Zeitraum erfährt, in welchem die Masseneinheit Gas durch den Pfropfen getrieben wird. Nach diesem Zeitraum ist dieselbe Gasmasse durch die Querschnitte B_1 und B_2 begrenzt, welche so liegen, dass sowohl zwischen A_1 und B_1, als auch zwischen A_2 und B_2 die Masseneinheit Gas sich befindet. v_1 und v_2 seien die Volumina zwischen A_1 und B_1 einerseits und A_2 und B_2 andererseits;

Fig. 7.



es seien ferner p_1, p_2 die Drucke, T_1, T_2 die Temperaturen hier und dort; dann sind v_1, p_1, T_1 und v_2, p_2, T_2 specielle Werthe der Variabeln, die wir bisher mit v, p, T bezeichnet haben. Die zugehörigen, auf den Fall der Ruhe bezüglichen Werthe der Energie seien U_1 und U_2. U_1 und U_2 können wir dann auch als die Energien der zwischen A_1 und B_1 und zwischen A_2 und B_2 befindlichen Gasmengen betrachten, indem wir die lebendigen Kräfte derselben vernachlässigen, was bei der Langsamkeit der Strömung erlaubt ist. In der Differenz $U_2 - U_1$ haben wir dann den Zuwachs, den die Energie des Gases, das in einem Augenblick zwischen A_1, A_2 liegt, erfährt in dem Zeitraum, den es gebraucht, um in die Lage B_1, B_2 zu kommen, da die Energie der Gasmenge zwischen B_1, A_2 in den beiden Grenzen dieses Zeitraumes, des stationären Zustandes wegen, dieselbe ist. Die Differenz $U_2 - U_1$ ist also gleich der Summe der Arbeit und der Wärmemenge, welche der gedachten Gasmenge in der gedachten Zeit von Aussen zugeführt sind. Die zugeführte Arbeit ist offenbar:

$$p_1 v_1 - p_2 v_2 .$$

Die von Aussen zugeführte Wärmemenge ist eine kleine negative Grösse; in dem Pfropfen wird nämlich durch Reibung Wärme erzeugt und ein Theil von dieser wird, auch beim stationären Zustande, durch die Holzröhre hindurchgeleitet werden und in die Atmosphäre entweichen. Bei der geringen Leitungsfähigkeit des Holzes wird aber dieser Theil sehr klein sein und vernachlässigt werden können. Ist das der Fall, so ist die Wärme, welche das strömende Gas an Pfropfen und Röhre abgiebt, gleich Null zu setzen, d. h. es ist:

$$U_2 - U_1 = p_1 v_1 - p_2 v_2 .$$

Diese Differenz $U_2 - U_1$ lässt sich aber noch auf andere Weise ausdrücken. Von den Zuständen, auf welche die Indices 2 und 1 sich beziehen, ist in unserem Falle der eine aus dem anderen auf einem nicht-umkehrbaren Wege hervorgegangen; er kann aber auch auf umkehrbarem Wege in ihn verwandelt werden, und da die Aenderung der Energie von dem Wege der Ueberführung unabhängig ist, so können wir $U_2 - U_1$ berechnen aus den Formeln, welche wir bei der Betrachtung umkehrbarer Processe abgeleitet haben. Wir wollen die Rechnung ein wenig dadurch vereinfachen, dass wir die Zustände 2 und 1 als unendlich wenig verschieden von einander annehmen; setzen wir dann

$$U_2 - U_1 = dU, \qquad U_1 = U,$$

$$p_2 - p_1 = dp, \qquad p_1 = p \quad \text{etc.},$$

so haben wir, wenn wir p und T als unabhängige Variable benutzen, nach unseren früheren Betrachtungen auf S. 73

$$dU = -\,dp \left(p \frac{\partial v}{\partial p} + T \frac{\partial v}{\partial T}\right) + dT \left(C_p - p \frac{\partial v}{\partial T}\right).$$

Die für unseren Versuch abgeleitete Gleichung wird aber

$$dU = -d(pv) = -dp \cdot \left(v + p\frac{\partial v}{\partial p}\right) - dT \cdot p\frac{\partial v}{\partial T};$$

durch Subtraction erhält man daher:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{1}{C_p}\left(T\frac{\partial v}{\partial T} - v\right).$$

§ 6.

In der letzten Gleichung bedeutet $-dT$ die Temperaturerniedrigung hinter dem Pfropfen; sie wäre gleich Null, wenn das Gas ein ideelles wäre, weil für ein solches die rechte Seite der Gleichung verschwindet. Thomson und Joule fanden für atmosphärische Luft, wenn

$$T_1 = 273 + 15,$$
$$p_2 = 1 \text{ Atmosphäre}$$

war, folgende zusammengehörige Werthe:

$p_1 - p_2$:	0,43	1,26	4,18 Atm
$T_1 - T_2$:	0,108	0,365	1,10° C,

und daraus

$$\frac{T_1 - T_2}{p_1 - p_2} = 0{,}26.$$

Versuche bei verschiedenen Temperaturen ergaben:

$$\frac{T_1 - T_2}{p_1 - p_2} = \frac{\alpha}{T_1^2}, \qquad \alpha = 0{,}28 \cdot (273)^2.$$

Für Kohlensäure zeigte sich dieselbe Formel erfüllt, wenn

$$\alpha = 1{,}39 \cdot (273)^2$$

gesetzt wurde. Der Umstand, dass $T_1 - T_2$ mit $p_1 - p_2$ proportional ist, erlaubt zu schliessen, dass, wenn man $p_2 - p_1$ unendlich klein $= dp$ macht und den entsprechenden Werth von $T_2 - T_1 = dT$ setzt, auch

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\alpha}{T^2}$$

ist. Diese Gleichung nun in Verbindung mit der vorher für $\frac{dT}{dp}$ abgeleiteten giebt:

$$T\frac{\partial v}{\partial T} - v = C_p\frac{\alpha}{T^2}$$

oder

$$\frac{\partial\left(\frac{v}{T}\right)}{\partial T} = C_p\frac{\alpha}{T^4},$$

eine Differentialgleichung für v, als Function von T. Wir multipliciren sie mit dT und integriren, während wir p als constant betrachten. Bei einem ideellen Gase ist C_p von T unabhängig; bei einem wirklichen wird das nicht stattfinden, aber die Aenderungen

werden nur klein sein, und man vernachlässigt nur kleine Grössen höherer Ordnung, wenn man dabei C_p als constant betrachtet; dadurch erhält man

$$\frac{v}{T} = -\frac{C_p\,\alpha}{3}\,\frac{1}{T^3} + \text{const},$$

wo die Constante der Integration von p abhängig sein kann. Man nimmt an, dass für unendlich grosses T*) jedes Gas sich wie ein ideelles verhält, also

$$\frac{v}{T} = \frac{R}{p}$$

wird; dadurch ergiebt sich

$$v = \frac{RT}{p} - \frac{C_p\,\alpha}{3}\,\frac{1}{T^2}.$$

Diese Gleichung stellt auch in befriedigender Weise die Abweichungen vom Mariotte'schen und Gay Lussac'schen Gesetze dar, welche Regnault bei der Kohlensäure durch directe Messungen gefunden hat.

Noch bemerken wir, dass die Gleichung (S. 72)

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = -T\,\frac{\partial^2 v}{\partial T^2},$$

hiernach giebt:**)

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = 2\,C_p\,\alpha\,\frac{1}{T^3}$$

oder

$$\log C_p = 2\,\alpha\,\frac{p}{T^3} + \text{const.}$$

Die Constante könnte von T abhängen; aber für jedes unendlich kleine p verhält sich jedes Gas wie ein ideelles, ist also seine specifische Wärme unabhängig von T; daher ist es auch diese Constante. Setzt man

$$\text{für } p = 0 \qquad C_p = C_p^0,$$

so ist

$$\log\frac{C_p}{C_p^0} = 2\,\alpha\,\frac{p}{T^3}$$

oder auch

$$\log\frac{c_p}{c_p^0} = 2\,\alpha\,\frac{p}{T^3}.$$

*) Bei nicht unendlich grossem p. D. H.

**) Sowohl im Manuscript des Verf. als auch in einer Nachschrift dieser Stelle steht hier und in den drei folgenden Gleichungen T^4 statt T^3 rechts im Nenner. D. H.

Achte Vorlesung.

Aenderung des Aggregatzustandes, zunächst durch Verdampfung einer Flüssigkeit. — Verdampfungswärme. — Specifische Wärme „des gesättigten Dampfes", speciell für Wasserdampf. — Berechnung der Dampfdichte aus der Verdampfungswärme und aus der Abhängigkeit der Dampfspannung von der Temperatur, speciell für Wasser. Abweichung vom ideellen Gaszustand. — Energie für ein System von Flüssigkeit und Dampf. — Näherungsformel für die Dampfspannung mit Anwendung auf den Quecksilberdampf, und für die specifische Wärme eines Dampfes.

§ 1.

Es soll jetzt die Aenderung des Aggregatzustandes eines Körpers untersucht werden: zunächst die Verdampfung einer Flüssigkeit und die Condensation eines Dampfes zu Flüssigkeit.

In ein Gefäss, dessen Inhalt nach Willkühr verändert werden kann, etwa in einen, durch einen beweglichen Stempel verschlossenen Cylinder, möge die Masseneinheit einer Flüssigkeit gebracht sein. Je nach der Stellung des Stempels ist ein grösserer oder kleinerer Theil der Flüssigkeit in Dampf übergegangen, der den Raum über der Flüssigkeit erfüllt und hier im Maximum der Dichtigkeit vorhanden ist; sein Druck muss also gleich dem Maximum des Druckes, den der Dampf bei der stattfindenden Temperatur aushalten kann: gleich der *Spannung* des Dampfes sein. Es sei dieser Druck gleich p, eine gewisse Function der einen Variabeln T allein. Als zweite Variable zur Bestimmung des Zustandes des Systems nehmen wir die Masse x des gebildeten Dampfes. Ist s das „specifische Volumen" des Dampfes, σ das der Flüssigkeit, so ist

$$v = sx + \sigma(1 - x)$$

wo auch s und σ reine Temperaturfunctionen sind. Ferner hat man, da

$$dW = -p dv,$$

nach S. 63

$$dW = A dx + B dT,$$

folglich:

$$A = -p\frac{\partial v}{\partial x},$$

$$B = -p\frac{\partial v}{\partial T},$$

und daraus:

$$\frac{\partial B}{\partial x} - \frac{\partial A}{\partial T} = \frac{dp}{dT}\frac{\partial v}{\partial x} = \frac{dp}{dT}(s - \sigma).$$

Die Gleichung

$$dQ = X dx + Y dT$$

zeigt weiter, dass X *das* ist, was man die *latente* Wärme des Dampfes oder die *Verdampfungswärme* der Flüssigkeit nennt*), und dass

$$Y = Hx + C(1 - x)$$

ist, wo H und C *die* specifischen Wärmen des Dampfes und der Flüssigkeit sind, welche sich auf den Fall beziehn, dass p mit T so variirt, dass es stets der dieser Temperatur entsprechenden Dampfspannung gleich ist.**) Die beiden allgemeinen Gleichungen (S. 64)

$$\frac{X}{T} = \frac{\partial B}{\partial x} - \frac{\partial A}{\partial T}$$

und

$$\frac{1}{T}\frac{\partial Y}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{X}{T}\right)$$

geben daher hier

$$X = T(s - \sigma)\frac{dp}{dT}$$

und

$$H - C = T\frac{d\left(\frac{X}{T}\right)}{dT}.$$

Hier ist Einheit der Wärmemenge das Aequivalent der Arbeits-Einheit; führen wir die Wärmemenge als Einheit ein, welche die Masseneinheit Wasser von 0° C um die Einheit der Temperaturänderung erwärmt, und setzen wir zu dem Zwecke

$$C = \varkappa c,$$

$$H = \varkappa h,$$

$$X = \varkappa r,$$

so werden diese Gleichungen

$$r = \frac{1}{\varkappa}T(s - \sigma)\frac{dp}{dT},$$

$$h - c = T\frac{d\left(\frac{r}{T}\right)}{dT}.$$

*) D. h. diejenige Wärmemenge, die von Aussen aufgenommen wird, wenn die Masseneinheit der Flüssigkeit bei constanter Temperatur (und folglich constantem Druck) verdampft. D. H.

**) Y ist nämlich die specifische Wärme des Systems für $dx = 0$. Diese specifische Wärme zerfällt in zwei Theile, von denen der eine, Hx, dem dampfförmigen, der andere, $C(1 - x)$, dem flüssigen Bestandtheil des Systems zu Gute kommt. H und C hängen nur von der Temperatur ab. D. H.

§ 2.

Als auf ein Beispiel wollen wir diese Gleichungen auf den Wasserdampf anwenden und zunächst zusehn, welche von den in ihnen vorkommenden Grössen für diesen durch Versuche mit Genauigkeit bekannt geworden sind. Zu diesen gehört c, das, wie wir zeigen wollen, gleich c_p, d. h. gleich der specifischen Wärme bei constantem Druck, gesetzt werden kann.

Nach einer früher (S. 73) abgeleiteten Formel haben wir bei den jetzt gebrauchten Zeichen

$$c = c_p - \frac{1}{\varkappa} T \frac{\partial \sigma}{\partial T} \frac{dp}{dT}.$$

Berechnen wir hiernach c für die Temperatur von 100^0 C. Hier ist $p = 1$ Atmosphäre, ferner hat man nach Regnault

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dT} = \frac{27{,}2}{760} \cdot \frac{1}{1^0\,\mathrm{C}},$$

also

$$\frac{dp}{dT} = \frac{27{,}2}{760} \cdot 1{,}013 \cdot 10^6 = 3{,}624 \cdot 10^4 \cdot \frac{1\,\mathrm{gr}}{1\,\mathrm{cm}\,(1\,\mathrm{sec})^2\,1^0\,\mathrm{C}},$$

nach Kopp ist für die Ausdehnung des Wassers bei constantem Druck:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial T} = 8{,}0 \,.\, 10^{-4} \frac{(1\,\mathrm{cm})^3}{1\,\mathrm{gr}\;1^0\,\mathrm{C}},$$

$$T = 373 \,.\, 1^0\,\mathrm{C}.$$

$$\frac{1}{\varkappa} = 2{,}407 \,.\, 10^{-8} \frac{(1\,\mathrm{sec})^2\,1^0\,\mathrm{C}}{(1\,\mathrm{cm})^2},$$

Ueberdies ist nach Regnault

$$c_p = 1{,}013;$$

daraus folgt

$$c = 1{,}013 - 0{,}00026 = 1{,}01274.$$

Diese Zahlen unterscheiden sich nicht in den Ziffern, die verbürgt werden können, und dürfen daher als gleich betrachtet werden. Aehnlich ist es bei anderen Temperaturen. Nach Regnault ist zu setzen

$$c = c_p = 1 + \frac{4}{10^5} t + \frac{9}{10^7} t^2.$$

Ferner ist nach Regnault

$$r = 606{,}5 + 0{,}305\, t - \int_0^t c\, dt$$

und demselben Physiker verdanken wir Tafeln, welche p als Function von t darstellen. Da auch σ bekannt ist, so enthalten unsere beiden Gleichungen nur die zwei Unbekannten h und s, die aus ihnen berechnet werden können. Wenn man sich erlaubt, (mit Clausius) den

Werth von r in folgender Form zu schreiben, welche etwa in dem Intervall von 0° C bis 200° C richtig ist:

$$r = 607 - 0{,}708\, t,$$

so findet man aus

$$h = c + \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T}$$

nunmehr:*)

$$h = 1{,}013 - \frac{800{,}3}{273 + t}$$

und bei genauerer Rechnung nahe übereinstimmend hiermit

für	$t = 0$	$h = -1{,}916$
	100	$-1{,}133$
	150	$-0{,}879.$

Es ist also h („die specifische Wärme des gesättigten Wasserdampfes" nach Clausius) *negativ*. Sehen wir zu, was das besagt. Wenn T wächst, so wächst auch p, aber s nimmt ab; das ist bei allen Dämpfen der Fall. Drückt man eine Menge gesättigten Dampfes auf ein kleineres Volumen zusammen und sorgt durch Zufuhr oder Entziehung von Wärme dafür, dass er gerade gesättigt bleibt, so *steigt* hiernach seine Temperatur. Dass h negativ ist, sagt aus, dass man dabei dem Dampf hat Wärme *entziehen* müssen. Entzieht man ihm keine Wärme, so wird seine Temperatur zu hoch, als dass er gesättigt wäre; er ist *überhitzt*. Wenn man umgekehrt den gesättigten Dampf sich ausdehnen lässt, so muss man ihm Wärme zuführen, damit er gerade gesättigt bleibt, obwohl seine Temperatur abnimmt. Führt man ihm keine Wärme zu, so muss ein Theil desselben sich tropfbar flüssig niederschlagen. Diese zuerst von Clausius gezogene Folgerung ist zuerst von Hirn in sehr einfacher Weise experimentell bestätigt worden. Ein cylinderförmiges Gefäss von Metall war an seinen beiden Enden mit Glasscheiben verschlossen, so dass man hindurchsehen konnte. Dieses Gefäss war mit Wasserdampf von hohem Druck, der vollkommen durchsichtig war, gefüllt. Wurde ein Hahn geöffnet, so strömte ein Theil des Dampfes in die Atmosphäre; der zurückbleibende Dampf dehnt sich aus. Es zeigte sich ein dichter Nebel im Cylinder in Folge davon, dass ein Theil des Dampfes tropfbar flüssig wurde.

---

*) Nach der Regnault'schen Formel ist:

$$c + \frac{dr}{dT} = 0{,}305,$$

also:

$$h = 0{,}305 - \frac{607 - 0{,}708\, t}{273 + t},$$

und daraus die Formel im Text. D. H.

Nicht alle Dämpfe verhalten sich in dieser Beziehung, wie Wasserdampf. Bei Aetherdampf ist h positiv; er zeigt die Nebelbildung bei der Compression und nicht bei der Ausdehnung. Bei Chloroformdampf ist h negativ oder positiv, je nachdem t kleiner oder grösser, als etwa 130° C ist.

§ 3.

Die andere von unseren beiden Relationen (S. 89) wollen wir nun benutzen, um für verschiedene Werthe von t s zu berechnen. Dabei ist es zuerst nöthig, die Werthe von $\frac{dp}{dt}$ zu ermitteln. Das kann geschehn mit Hülfe einer von Regnault gegebenen Tabelle, die die Werthe von p von Grad zu Grad angiebt. Wir gehen von einer bekannten Interpolationsformel aus. Es sei t eine Variable, und $a_0, a_1, a_2, \ldots$ die Werthe einer Function von t für $t = 0, 1, 2, \cdots$. Wir bilden die Differenzen

$$\begin{array}{lll} a_0 & & \\ & a_1 - a_0 & \\ a_1 & & (a_2 - a_1) - (a_1 - a_0) \\ & a_2 - a_1 & \\ a_2 & & \end{array}$$

und bezeichnen dieselben so, dass dieses Schema wird

$$\begin{array}{llll} a_0 & & & \\ & b_0 & & \\ a_1 & & c_0 & \\ & b_1 & & d_0 \\ a_2 & & c_1 & \\ & b_2 & & \\ a_3 & & & \end{array}$$

Man hat dann:

$$a_1 = a_0 + b_0,$$
$$a_2 = a_0 + 2b_0 + c_0,$$
$$a_3 = a_0 + 3b_0 + 3c_0 + d_0$$

u. s. w.; die Coefficienten sind die sogenannten Binomialcoefficienten. Bildet man den Ausdruck

$$a_0 + tb_0 + \frac{t(t-1)}{1.2} c_0 + \frac{t(t-1)(t-2)}{1.2.3} d_0 + \cdots,$$

so hat dieser demzufolge die Eigenschaft, für $t = 0, 1, 2 \ldots$ die Werthe $a_0, a_1, a_2, \ldots$ anzunehmen. Man benutzt ihn, um die Werthe der Function a für zwischenliegende Werthe des Arguments zu finden. Differentiirt man ihn nach t und setzt dann $t = 0$, so findet man

$$\left(\frac{da}{dt}\right)_{t=0} = b_0 - \frac{c_0}{2} + \frac{d_0}{3} - \cdots$$

und dies ist die Formel, nach welcher man die Differentialquotienten einer Function, die in eine Tafel gebracht ist, berechnen kann.

Nach Regnault sind die Werthe von p und ihre Differenzen (vgl. das obige Schema)

$$
\begin{array}{llll}
\text{für } t = 0 & 4,600 & & \\
 & & 0,340 & \\
1 & 4,940 & & 0,022 \\
 & & 0,362 & \\
2 & 5,302 & & 0,023 \\
 & & 0,385 & \\
3 & 5,687 & &
\end{array}
$$

Daraus folgt

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{t=0} = 0,340 - 0,011 = 0,329.$$

Ebenso findet man für 50° C durch das analoge Schema:

$$\frac{dp}{dt} = 4,580.$$

Einheit des Druckes ist hier der Druck eines Millimeters Quecksilber, — dieselbe, bei welcher der Druck einer Atmosphäre gleich 760 ist. In den Grundeinheiten ausgedrückt ist daher

$$\text{für } t = 0 \quad \frac{dp}{dt} = \frac{0,329}{760}\, 1,013 \,.\, 10^6$$

$$= 438,4 \, \frac{1 \text{ gr}}{1 \text{ cm } (1 \text{ sec})^2 \, 1^0 \text{ C}},$$

$$\text{für } t = 50 \quad \frac{dp}{dt} = \frac{4,580}{760}\, 1,013 \,.\, 10^6$$

$$= 6103 \, \frac{1 \text{ gr}}{1 \text{ cm } (1 \text{ sec})^2 \, 1^0 \text{ C}}.$$

Weiter ist

$$
\begin{array}{lll}
\text{für } t = 0 & r = 606,5 \,.\, 1^0 \text{ C} & T = 273 \,.\, 1^0 \text{ C} \\
50 & 571,7 \,.\, 1^0 \text{ C} & 323 \,.\, 1^0 \text{ C},
\end{array}
$$

endlich ist mit genügender Annäherung:

$$\sigma = \frac{(1 \text{ cm})^3}{1 \text{ gr}}.$$

Daraus ergiebt sich mittelst unserer Relation (S. 89):

$$
\begin{array}{llll}
\text{für } t = & 0 & 50 & 100 \\
s = & 210600 & 12050 & 1650 \quad \frac{(1 \text{ cm})^3}{1 \text{ gr}}.
\end{array}
$$

Man pflegt die Dichtigkeiten der Gase und Dämpfe in *der* Einheit anzugeben, welche die Dichtigkeit der atmosphärischen Luft bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke bildet. Das Volumen von 1 gr atmosphärischer Luft bei 0° C und 760 mm Druck ist 773 ccm; daher ist das Volumen dieser Luftmasse, wenn

	$t =$ 0	50	100° C
und	$p =$ 4,600	91,98	760
gleich	127700	7556	1056

und daher die Dichtigkeit des gesättigten Wasserdampfes bei

$t =$ 0	50	100	150	200° C.
0,606	0,627	0,640	0,661	0,693.

Folgte der Wasserdampf bis zu seiner Condensation dem Mariotteschen und Gay-Lussac'schen Gesetze, so müssten, da man von den kleinen Abweichungen der atmosphärischen Luft von diesen Gesetzen hier absehen kann, diese Zahlen einander gleich sein; ihre Unterschiede zeigen, dass der Wasserdampf erheblich von einem ideellen Gase abweicht.

Für Wasserdampf, der so verdünnt ist, dass er sich wie ein ideelles Gas verhält, kann man nach einer wohlbegründeten Theorie annehmen, dass zwei Volumina desselben aus zwei Volumina Wasserstoff und einem Volumen Sauerstoff, genommen bei derselben Temperatur und demselben Druck, bestehn; hiernach kann man die Dichtigkeit des hinreichend verdünnten Wasserdampfes berechnen; sie muss sein:*)

$$\mu = \frac{2 \,.\, 0{,}06926 + 1{,}10563}{2} = 0{,}622.$$

Wir haben für die höheren Temperaturen μ erheblich grösser gefunden; um so grösser, je höher die Temperatur ist. Dass wir für $t = 0$ eine kleinere Dichtigkeit als die ideelle gefunden haben, ist wohl die Folge davon, dass $\frac{dp}{dt}$ nur unsicher durch die Beobachtung bestimmt ist, wegen der Kleinheit der Spannungen.

Es ist wahrscheinlich, dass auch hier μ etwas, aber sehr wenig grösser ist, als 0,622. Wir können also aus unseren Zahlen schliessen, dass gesättigter Wasserdampf bei höheren Temperaturen erheblich, bei niedrigen aber nur wenig von einem ideellen Gase abweicht.

§ 4.

Wir wollen nun noch für unser aus Flüssigkeit und Dampf bestehendes System den Ausdruck der Energie bilden. Wir hatten S. 65 gefunden:

$$U = \int_{x_0}^{x} dx \left\{A + T\left(\frac{\partial B}{\partial x} - \frac{\partial A}{\partial T}\right)\right\} + \int^{T} dT(B_0 + Y_0).$$

Ferner ist hier nach S. 89

$$A = -p\frac{\partial v}{\partial x},$$

$$B = -p\frac{\partial v}{\partial T},$$

$$\frac{\partial B}{\partial x} - \frac{\partial A}{\partial T} = \frac{dp}{dT}\frac{\partial v}{\partial x},$$

$$v = xs + (1-x)\,\sigma,$$

$$Y = xH + (1-x)\,C.$$

*) Die in zwei Volumina enthaltene Masse Wasserdampf: 2μ ist gleich der Summe der in zwei Volumina Wasserstoff und der in einem Volumen Sauerstoff enthaltenen Massen. D. H.

Da p von x unabhängig ist, wird das erste Integral:

$$\int dx \left(T \frac{dp}{dT} - p\right) \frac{\partial v}{\partial x}$$

leicht ausführbar; setzt man noch

$$x_0 = 0,$$

so erhält man

$$U = \left(T \frac{dp}{dT} - p\right)(s - \sigma)\, x + \int^{T} d\,T \left(C - p \frac{d\sigma}{dT}\right).$$

Hieraus kann man leicht p als Function von T darstellen, wenn man sich erlaubt, den Dampf bis zu seiner Condensation als ideelles Gas zu betrachten, was, wie wir gesehen haben, bei niederen Temperaturen wahrscheinlich sehr nahe richtig ist, während bei höheren Temperaturen eine solche Annahme auf grosse Fehler führen kann.

Setzen wir $x = 1$, vernachlässigen wir ferner σ gegen s, was bei niederen Temperaturen sicher erlaubt ist, und nehmen wir C als constant an; dann erhalten wir, wenn wir noch

$$s = \frac{R\,T}{p}$$

machen:

$$U = \left(T \frac{dp}{dT} - p\right) \frac{R\,T}{p} + C\,T + \text{const.}$$

Andrerseits ist die Energie der Masseneinheit eines ideellen Gases nach S. 75 aber auch gleich

$$C_v\, T + \text{const.}$$

Man hat also für p die Differentialgleichung

$$\left(T \frac{dp}{dT} - p\right) \frac{R\,T}{p} + C\,T = C_v T + \text{const.}$$

Erinnern wir uns an die Gleichung (S. 75)

$$C_p - C_v = R,$$

so können wir diese Gleichung schreiben:

$$\frac{dp}{p} + \frac{C - C_p}{C_p - C_v} \frac{dT}{T} - \frac{K\,d\,T}{T^2} = 0,$$

wo K eine Constante bedeutet. Hieraus folgt:

$$\log p = \text{const.} - \frac{C - C_p}{C_p - C_v} \log T - \frac{K}{T}.$$

Kennt man die Verhältnisse der drei specifischen Wärmen C, C_p, C_v und nimmt man die für zwei Temperaturen beobachteten Werthe von p hinzu, so kann man alle in dieser Gleichung vorkommenden Constanten, mithin auch p für jede nicht zu hohe Temperatur berechnen.

Unter Umständen kann diese Gleichung sehr nützlich sein. Ich will ein Beispiel anführen. Mit Hülfe der Quecksilberpumpe kann man heutzutage sehr hohe Grade der Luftverdünnung hervorbringen. In dem ausgepumpten Raume sind aber immer noch gesättigte Queck-

silberdämpfe vorhanden. Es hat ein Interesse zu wissen, wie gross der Druck dieser ist. Ihn direkt zu messen ist nicht möglich, weil er zu klein ist; mit Hülfe unserer Gleichung kann man ihn mit ziemlicher Sicherheit berechnen. Hertz*) hat eine solche Rechnung ausgeführt und gefunden:

für $t = 0$	$p = 0{,}0002$ mm Quecksilber.
20	0,0013
40	0,0064

Wir knüpfen noch eine Bemerkung an die Gleichung, welche wir soeben durch die Voraussetzung, dass der Dampf sich wie ein ideelles Gas verhält, aus der Betrachtung der Energie abgeleitet haben. Diese lässt sich schreiben

$$T(s - \sigma)\frac{dp}{dT} + (C - C_p)T = \text{const.}$$

oder nach S. 89:

$$r = \text{const.} - (c - c_p)T.$$

Nun ist nach Regnault für nicht zu hohe Temperaturen für Wasserdampf

$$r = 796{,}3 - 0{,}695\ T.$$

Da weiter $c = 1$ ist, so folgt hieraus

$$c_p = 0{,}305.$$

Regnault hat dieses c_p direkt gemessen und gleich

$$0{,}475$$

gefunden. Aber die Zahl 0,305 bezieht sich auf sehr verdünnten Wasserdampf. Regnault hat die seinige gefunden, indem er die Wärmemenge mass, welche der Dampf beim Drucke der Atmosphäre abgab, indem er von etwa 220° auf 120° sich abkühlte. Es erklärt sich der Unterschied der beiden Zahlen daraus, dass der Dampf unter den Verhältnissen, unter denen er bei dem Versuche sich befand, schon erheblich von einem ideellen Gase abwich.

*) H. Hertz, Wied. Ann. 17, p. 177 und 193. 1882.

Neunte Vorlesung.

Allgemeine Zustandsgleichung von van der Waals. — System der Isothermen. — Labile Zustände überhitzter Flüssigkeit und übersättigten Dampfes. — Berechnung der Lage des Sättigungspunktes auf jeder Isotherme. — Kritischer Punkt. — Anwendung auf Kohlensäure. — Zustandsgleichung von Clausius. — Uebergang aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand. — Schmelzwärme. — Abhängigkeit der Schmelztemperatur vom Druck. — Abhängigkeit der Schmelzwärme vom Druck.

§ 1.

Wir wollen jetzt etwas näher auf die Abweichungen der Gase — zu denen wir auch die Dämpfe rechnen — von ideellen Gasen eingehen. Wir haben schon die Formel kennen gelernt, die Thomson und Joule für atmosphärische Luft und Kohlensäure in Bezug hierauf aufgestellt haben, und die wegen der Art ihrer Ableitung sehr interessant ist. Andere Formeln, welche denselben Zweck haben, sind in grosser Zahl aufgestellt. Eine, die grosses Interesse verdient wegen der Folgerungen, die sich an sie knüpfen lassen, ist die von van der Waals angegebene. Für ein ideelles Gas ist

$$pv = RT;$$

statt dessen setzt van der Waals für ein wirkliches Gas:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

oder

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2},$$

wo a, b, R positive Constanten sind. Diese Gleichung soll nicht allein für ein Gas, sondern bei ungeänderten Constanten auch für die Flüssigkeit gelten, welche durch Condensation des Gases erhalten wird.

Für gegebene Werthe von p und T, welche beide positiv sind, ist v durch eine cubische Gleichung bestimmt. Diese hat eine oder drei reelle Wurzeln, welche, wie man aus der zweiten Form leicht sieht, positiv und grösser als b sind.*) Sind drei reelle Wurzeln vor-

*) Denn für negative Werthe von $v - b$ ist p negativ. D. H.

handen, so entsprechen diese drei Zuständen des Körpers: eine dem flüssigen, eine dem gasförmigen, die dritte einem labilen, welcher, weil er labil ist, nicht verwirklicht werden kann. Suchen wir die Beziehung, welche zwichen p und v bei *gegebenem* T besteht, uns durch eine Curve anschaulich zu machen. Hat p sehr grosse positive Werthe, so ist $v - b$ sehr klein und

$$p = \frac{RT}{v - b}.$$

Die Curve, welche man erhält, wenn man p und v als rechtwinklige Coordinaten eines Punktes betrachtet, nähert sich für solche Werthe von p einer Hyperbel.

Für sehr grosse Werthe von v wird auch

$$p = \frac{RT}{v - b}$$

oder auch

$$p = \frac{RT}{v}.$$

Auch hier wird die Curve also dieselbe Hyperbel.*) Sollen für gewisse Werthe von p *drei* reelle Werthe von v existiren, so muss, wenn man die Curve von $p = +\infty$ an durchläuft, p ein Minimum bei α, dann ein Maximum bei β erlangen und dann fortwährend abnehmen. Eine Gerade $p = \text{const}$ schneidet dann die Curve in drei Punkten, wenn p zwischen p_α und p_β liegt, aber nur in einem, wenn p ausserhalb dieses Intervalles sich befindet. Sind γ, δ, ε drei solche Durchschnittspunkte, so entspricht γ dem flüssigen, ε dem gasförmigen, δ einem labilen Zustande. Für den letzteren ist nämlich $\frac{dp}{dv}$ positiv, und das ist die Bedingung dafür, dass der Zustand labil ist, während für die beiden anderen Punkte $\frac{dp}{dv}$ negativ und also der Zustand stabil ist.

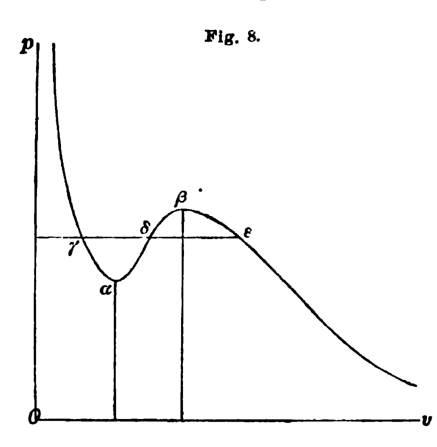


Fig. 8.

§ 2.

Gesetzt man mässe für einen Körper, etwa für eine gewisse Menge Wasser, und für *eine* Temperatur, etwa für 100° C, das Volumen v für verschiedene Drucke. Man fange mit hohen Werthen

*) Nur um die Strecke b in der Richtung der abnehmenden v verschoben. D. H.

von p an; da ist die ganze Wassermasse flüssig. Sobald $p = 1$ Atmosphäre geworden ist und man den Druck weiter zu verkleinern sucht, indem man das Volumen v vergrössert, so gelingt das nicht; es bildet sich bei gleichbleibendem Druck Wasserdampf, um so mehr, je grösser man v macht; das geht fort, bis alles Wasser verdampft ist; von diesem Augenblick an verringert sich bei wachsendem v p weiter.

Stellt man die Beziehung zwischen v und p durch eine Curve dar, so stimmt diese mit der geschilderten (wenn die Constanten passend gewählt sind) überein bis auf einen Unterschied: das Stück $\gamma\alpha\delta\beta\varepsilon$ (wenn $p_\gamma = 1$ Atmosphäre) ist ersetzt durch die gerade Linie $\gamma\varepsilon$. Sie bezieht sich auf den Theil des Processes, bei welchem der Körper theils flüssig, theils gasförmig ist, während die Curve $\gamma\alpha\delta\beta\varepsilon$ gedachte Zustände darstellt, bei welchen der Körper homogen bleibt. Dass die Zustände, welche durch das Stück $\alpha\delta\beta$ dargestellt sind, nicht auftreten, ist nicht auffallend, da sie labil sind; fragen muss man aber, ob die Zustände, welche den Stücken $\gamma\alpha$ und $\varepsilon\beta$ entsprechen, sich nicht verwirklichen lassen. Theilweise kann das wirklich geschehen, nämlich für das Stück der Curve $\gamma\alpha$ in der Nähe von γ. Ich habe die Erscheinungen, wie sie *der Regel nach* eintreten, geschildert; unter Umständen kann aber Wasser bei 100° C unter etwas kleinerem Druck als 1 Atmosphäre gesetzt werden, ohne dass es verdampft; man nennt es dann *überhitzt*. Wasser, welches von der absorbirten Luft befreit ist, kann in einem sorgfältig gereinigten Glasgefäss bei dem Druck von 1 Atmosphäre um mehrere Grade über 100° erhitzt werden, es kann also auch bei 100° bestehen unter einem Drucke, welcher kleiner ist als 1 Atmosphäre. Bei überhitztem Wasser kann aber die Einführung einer Luftblase genügen, um plötzliche Verdampfung zu bewirken und den normalen Zustand herzustellen. Die Punkte der Curve $\varepsilon\beta$ stellen Zustände des Dampfes dar, bei denen die Temperatur 100° C und der Druck grösser als 1 Atmosphäre ist; solche Zustände stellen *übersättigten* Dampf vor.

Wie aus der theoretischen Curve der Maximaldruck des Dampfes, d. h. die Lage der Linie $\gamma\varepsilon$, gefunden werden kann, hat Clausius durch die folgende Betrachtung gezeigt. Man denke sich den Körper aus dem Zustande γ in den Zustand ε durch Zufuhr von Wärme und Arbeit auf dem Wege $\gamma\alpha\delta\beta\varepsilon$ übergeführt. Zu verwirklichen ist das freilich unmöglich, da ein Theil der Zustände, welche dabei durchlaufen werden müssen, labil sind. Um zu verhindern, dass durch unendlich kleine Störungen ein Umsturz der augenblicklichen Anordnung herbeigeführt werde, müsste man über Kräfte zu verfügen haben, welche auf alle materiellen Punkte des Körpers wirkten und in jedem Augenblicke eine jenen Störungen angepasste Wirkung ausübten. Aber *denken* kann man sich solche Kräfte; die Arbeit, welche

sie zu leisten hätten, wäre dabei nur eine unendlich kleine, und aus diesem Grunde ist die gedachte Ueberführung als eine umkehrbare zu bezeichnen. Aus dem Zustande ε denke man sich den Körper wieder in den Zustand γ auf dem Wege $\varepsilon\delta\gamma$ zurückgebracht. Dieser Process ist ausführbar und ohne Zweifel umkehrbar. Im Ganzen hat dann unser Körper einen umkehrbaren Kreisprocess durchgemacht. Es ist daher:

$$0 = \int \frac{dQ}{T},$$

also, da

$$T = \text{const},$$

so ist

$$0 = \int dQ;\text{*)}$$

und, da durch den Kreisprocess die Energie nicht geändert sein kann, so ist

$$0 = \int p\, dv.\text{**)}$$

Diese Gleichung sagt aus, dass die Flächenräume $\gamma\alpha\delta$ und $\delta\beta\varepsilon$ einander gleich sind.

Benutzt man die Gleichung

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2},$$

so erhält man***) für die Spannung des Dampfes:

$$p(s - \sigma) = RT \log \frac{s - b}{\sigma - b} + a\left(\frac{1}{s} - \frac{1}{\sigma}\right),$$

wo s die grösste, σ die kleinste der drei Wurzeln der vorstehenden Gleichung ist. Daraus sind dann p, s, σ als Functionen von T zu berechnen.

§ 3.

Bei der gezeichneten Isotherme hat, wenn der Druck innerhalb eines gewissen Intervalles liegt, die Gleichung für v drei reelle Wurzeln, und daher kommt bei der entsprechenden Temperatur bei gewissen Drucken unser Körper in zwei Zuständen, flüssig und gasförmig, vor. Das findet aber nicht bei allen Temperaturen statt. Für eine Temperatur, bei der es der Fall ist, muss p, wenn v von b bis ∞ wächst, ein Minimum und ein Maximum, die Gleichung

---

*) D. h. die im Ganzen von Aussen aufgenommene Wärme ist gleich Null. D. H.

**) D. h. die im Ganzen von Aussen zugeführte Arbeit ist gleich Null. D. H.

***) aus der Gleichung:

$$p \cdot (s - \sigma) = \int_\sigma^s p\, dv. \qquad \text{D. H.}$$

$$\frac{dp}{dv} = 0,$$

d. h. nach der van der Waals'schen Formel:

$$\frac{RT}{(v-b)^2} = 2\frac{a}{v^3}$$

also zwei reelle Wurzeln haben. *Eine* Wurzel dieser Gleichung dritten Grades liegt zwischen 0 und b,*) die beiden anderen also müssen dann reell sein; ein Werth von T, bei welchem sie einander gleich sind, bei welchem also

$$\frac{d^2p}{dv^2} = 0,$$

d. h.

$$2\frac{RT}{(v-b)^3} = 6\frac{a}{v^4},$$

d. h.

$$v = 3b,$$

$$T = \frac{8a}{27bR} = T_1,$$

bildet eine Grenze, bei welcher die Wurzeln aufhören, reell zu sein. Es giebt nur *einen* solchen Werth, welchen wir T_1 nennen, es ist ferner für $T = +\infty$ immer

$$\frac{RT}{(v-b)^2} > 2\frac{a}{v^3};$$

daraus folgt, dass für $T < T_1$ die beiden Wurzeln reell, für $T > T_1$ imaginär sind. Eine Isotherme, für welche $T > T_1$ ist, verläuft so, dass p stetig abnimmt, wenn v wächst, dass es also für jedes p nur *ein* v, d. h. nur *einen* möglichen Zustand des Körpers giebt; während, wenn $T < T_1$ ist, für gewisse Drucke zwei Zustände möglich sind. Man nennt T_1 die *kritische Temperatur.* Auf der dieser entsprechenden Isotherme giebt es einen einzigen Punkt, für welchen $\frac{dp}{dv} = 0$ ist; man nennt ihn den *kritischen Punkt;* die ihm entsprechenden Werthe von p und v den *kritischen Druck* und das *kritische Volumen;* bezeichnet man sie mit p_1 und v_1, so ist nach dem Obigen:

$$v_1 = 3b,$$

$$p_1 = \frac{a}{27b^2}.$$

Die sorgfältigsten und ausgedehntesten Messungen, welche mit der Formel von van der Waals verglichen werden können, sind an *Kohlensäure* von Andrews ausgeführt worden. Aus diesen hat van der Waals die folgenden Werthe der Constanten in seiner Formel

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

berechnet:

---

*) Weil in diesem Intervall die Differenz der Ausdrücke links und rechts ihr Vorzeichen wechselt. D. H.

$$R = \frac{1{,}00646}{273},$$
$$a = 0{,}00874,$$
$$b = 0{,}0023,$$

wobei die Einheit des Druckes 1 Atmosphäre, die Einheit des Volumens das Volumen der Kohlensäure bei $p = 1$ und der Temperatur von 0^0 C ist. Daraus folgt

$$t_1 = 32,$$
$$v_1 = 0{,}0069,$$
$$p_1 = 61.$$

Die Resultate der Messungen werden im grossen Ganzen durch die Formel von van der Waals richtig dargestellt, doch bleiben Unterschiede, die nicht aus Beobachtungsfehlern erklärt werden zu können scheinen. Es hat Clausius*) die Uebereinstimmung durch eine Veränderung der Formel zu verbessern gesucht; er setzt

$$p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{c}{T(v + \beta)^2}$$

und berechnet bei denselben Einheiten des Druckes und des Volumens

$$R = \frac{1{,}00682}{273},$$
$$c = 2{,}0935,$$
$$\alpha = 0{,}000843,$$
$$\beta = 0{,}000977.$$

Offenbar gelten die allgemeinen Schlüsse, welche wir an die van der Waals'sche Gleichung geknüpft haben, auch bei dieser. Sie schliesst sich dabei noch besser an die Beobachtungen an, enthält aber freilich auch eine Constante mehr.

Es ist zu vermuthen, dass eine Gleichung von derselben Form, nur mit anderen Constanten, auch für andere Gase gelten wird.

Noch möge bemerkt werden, dass aus der Clausius'schen Formel bei Vernachlässigung gewisser kleiner Grössen die von Joule und Thomson aufgestellte und früher (S. 87) erwähnte Formel abgeleitet werden kann. Wenn v *nicht* klein ist gegen das als Einheit eingeführte Volumen, so haben α und β einen sehr geringen Einfluss und die Clausius'sche Gleichung lässt sich schreiben

$$p = \frac{RT}{v} - \frac{c}{Tv^2}$$

oder, wenn man mit $\frac{v}{p}$ multiplicirt,

$$v = \frac{RT}{p} - \frac{c}{Tvp}$$

*) Clausius, Wied. Ann. 9. p. 337. 1

oder näherungsweise

$$v = \frac{RT}{p} - \frac{c}{R}\frac{1}{T^2},$$

welches die Thomson'sche Gleichung ist.

§ 4.

Aehnliche Ueberlegungen, wie wir sie in Bezug auf den Uebergang eines Körpers aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand, oder umgekehrt, angestellt haben, lassen sich auch in Bezug auf den Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand, oder umgekehrt, durchführen. Die Anwendung der beiden Hauptsätze auf ein System, das aus einer Flüssigkeit und ihrem Dampfe besteht, hat uns zu den beiden Gleichungen (S. 89)

$$r = \frac{1}{\varkappa} T (s - \sigma) \frac{dp}{dT},$$

$$h - c = T \frac{d\left(\frac{r}{T}\right)}{dT} = \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T}$$

geführt; dieselben Gleichungen müssen bei passend veränderter Bedeutung der Zeichen auch gelten für ein System, das aus einem festen Körper und der durch Schmelzung aus diesem entstandenen Flüssigkeit besteht. T ist dann die Temperatur des *Schmelzpunktes;* so wird die Temperatur genannt, bei welcher feste und flüssige Theile des Körpers neben einander bestehen; r ist die *latente Wärme* der Flüssigkeit oder die latente Schmelzwärme, s das specifische Volumen der Flüssigkeit, σ das des festen Körpers, h eine gewisse specifische Wärme der Flüssigkeit und c eine des festen Körpers.

Die erste Folgerung, die aus diesen Gleichungen zu ziehen ist, ist die, dass T variabel und zwar abhängig von p sein muss. Die Gleichung

$$dT = \frac{1}{\varkappa}\frac{1}{r} T (s - \sigma)\, dp$$

erlaubt, die Aenderung dT zu berechnen, welche einem Druckzuwachs dp entspricht; sie zeigt, dass beide von gleichem Vorzeichen sind, wenn $s > \sigma$ ist, d. h. wenn bei dem Schmelzen eine Ausdehnung stattfindet, von entgegengesetztem Vorzeichen im anderen Falle. Bei dem Eis findet das zweite statt. Berechnen wir hier dT für $dp = 1$ Atmosphäre. Wir haben

$$\frac{1}{\varkappa} = 2{,}407 \cdot 10^{-8} \frac{(1\,\mathrm{sec})^2\, 1^0\,\mathrm{C}}{(1\,\mathrm{cm})^2},$$

$$r = 79 \cdot 1^0\,\mathrm{C},$$

$$T = 273 \cdot 1^0\,\mathrm{C},$$

$$s = 1{,}000 \frac{(1\,\mathrm{cm})^3}{1\,\mathrm{gr}},$$

$$\sigma = 1{,}087 \, \frac{(1\text{ cm})^3}{1\text{ gr}},$$

$$1 \text{ Atmosphäre} = 1{,}013 \cdot 10^6 \, \frac{1\text{ gr}}{(1\text{ sec})^2\, 1\text{ cm}}.$$

Das giebt

$$dT = -\,0{,}0073 \cdot 1^0\text{ C}.$$

Eine solche Rechnung ist zuerst im Jahre 1850 von James Thomson ausgeführt und ihr Resultat von W. Thomson experimentell sehr genau bestätigt worden. Ungefähr gleichzeitig hatte Bunsen bei zwei anderen Körpern die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von dem Drucke experimentell nachgewiesen, und zwar bei solchen, die bei dem Schmelzen sich ausdehnen, bei denen also der Schmelzpunkt durch Druck erhöht wird. Er fand den Schmelzpunkt beim Wallrath

für	1 Atmosphäre	bei	47°,7 C,
	156 „		50,9,

beim Paraffin

für	1 Atmosphäre	bei	46°,3 C,
	100 „		49,9.

§ 5.

Die zweite unserer beiden Gleichungen

$$\frac{dr}{dT} = h - c + \frac{r}{T}$$

zeigt, dass die latente Schmelzwärme r sich ändert, wenn der Schmelzpunkt durch Druck geändert wird. Wenden wir auch diese Gleichung auf Eis und Wasser an. Wir müssen zunächst dann c und h berechnen; das sind die specifischen Wärmen für Eis und Wasser für den Fall, dass $\frac{dp}{dT}$ den soeben berechneten Werth hat; nach einer früher (S. 73) aufgestellten Formel ist daher für Eis

$$c = c_p - \frac{1}{\varkappa}\, T \frac{\partial \sigma}{\partial T} \frac{dp}{dT}$$

und ebenso für Wasser

$$h = h_p - \frac{1}{\varkappa}\, T \frac{\partial s}{\partial T} \frac{dp}{dT}.$$

Nun ist

$$\frac{dp}{dT} = -\,\frac{1\text{ Atm}}{0{,}0073 \cdot 1^0\text{ C}} = -\,1,382 \cdot 10^8 \, \frac{1\text{ gr}}{(1\text{ sec})^2\, 1\text{ cm}\; 1^0\text{ C}},$$

$$T = 273 \cdot 1^0\text{ C},$$

$$\frac{1}{\varkappa} = 2{,}407 \cdot 10^{-8}\, \frac{(1\text{ sec})^2\; 1^0\text{ C}}{(1\text{ cm})^2},$$

ferner

$$\frac{\partial \sigma}{\partial T} = \frac{1{,}53 \cdot 10^{-4}}{1^0\text{ C}}\, 1{,}087\, \frac{(1\text{ cm})^3}{1\text{ gr}},$$

wo der erste Factor der räumliche Ausdehnungscoefficient bei constantem Druck, der zweite das Volumen der Masseneinheit Eis bei 0° C ist, d. h.

$$\frac{\partial \sigma}{\partial T} = 1{,}663 \cdot 10^{-4} \frac{(1\text{ cm})^3}{1\text{ gr } 1^0\text{ C}},$$

und ebenso

$$\frac{\partial s}{\partial T} = -6{,}1 \cdot 10^{-5} \frac{(1\text{ cm})^3}{1\text{ gr } 1^0\text{ C}}.$$

Endlich hat man für die specifischen Wärmen bei constantem Druck von Eis und Wasser bei 0^0 C

$$c_p = 0{,}48,$$
$$h_p = 1.$$

Daraus folgt

$$c = 0{,}631,$$
$$h = 0{,}945$$

und dann weiter

$$\frac{dr}{dT} = h - c + \frac{r}{T} = 0{,}314 + 0{,}289 = 0{,}603.$$

[Bei steigendem Druck nimmt also mit der Schmelztemperatur zugleich auch die Schmelzwärme des Eises ab. D. H.]

Zehnte Vorlesung.

System von chemisch differenten Körpern. — Bei festen und flüssigen Körpern ist die erzeugte chemische Wärme gleich der Energieabnahme und unabhängig vom Wege der Ueberführung. — Bestätigung an Messungen von J. Thomsen über die Verdünnungswärme und über die Neutralisationswärme von Schwefelsäure. — Abhängigkeit der erzeugten Wärme von der Temperatur. — Verdünnung von Schwefelsäure auf umkehrbarem Wege. Anwendung beider Hauptsätze. — Berechnung der Verdünnungswärme aus der Abhängigkeit der Dampfspannung von der Temperatur.

§ 1.

Die Anwendungen, die wir bis jetzt von der mechanischen Wärmetheorie gemacht haben, bezogen sich auf ein System, welches aus einem *chemisch homogenen* Körper besteht. Wir verfolgten zuerst den Fall, dass der Körper auch physikalisch homogen wäre, d. h. dass er durchweg in demselben Aggregatzustande sich befände, dann den Fall, dass ein Theil desselben sich in einem, ein Theil in einem anderen Aggregatzustande befände. Wir wollen uns nun ein System denken, das aus *chemisch differenten* Körpern zusammengesetzt ist. Bei einem solchen können Processe sehr mannigfaltiger Art eintreten; es kann z. B. ein Gas von einer Flüssigkeit absorbirt, ein fester Körper aufgelöst werden, es können chemische Veränderungen, Verbindungen und Zersetzungen, stattfinden. Bei allen solchen Processen tritt etwas auf, was der Messung verhältnissmässig leicht zugänglich ist, nämlich eine Wärmeentwicklung oder Wärmeverschluckung; in Bezug auf diese sind auch, namentlich bei chemischen Processen, unzählige Messungen ausgeführt.

Geht das System aus einem gewissen Anfangszustand in einen gewissen Endzustand über, so erfährt seine *Energie* eine gewisse Veränderung, sagen wir eine gewisse Abnahme. Es ist diese gleich der Summe der nach Aussen abgegebenen Wärmemenge und der nach Aussen abgegebenen Arbeitsgrösse. Findet der gedachte Process unter dem Druck der Atmosphäre statt, so ist diese Arbeitsgrösse gleich dem Producte aus diesem Drucke in die eingetretene Volumenvergrösserung. Sind alle Körper des Systems fest oder flüssig, so ist

die Volumenänderung meist so klein, dass die genannte Arbeitsgrösse ohne merkbaren Fehler gegen die Wärmemenge, zu welcher sie zu addiren ist, vernachlässigt werden kann. Die Abnahme der Energie ist dann gleich der abgegebenen Wärmemenge. Nun nehmen wir noch an, dass die Temperatur beim Endzustande der beim Anfangszustande gleich ist; die abgegebene Wärmemenge ist dann diejenige, welche man die *erzeugte* nennt. Der Abnahme der Energie ist also die erzeugte Wärmemenge gleich. Um zu machen, dass dieser Satz auch richtig bleibt, wenn die abgegebene Arbeitsgrösse nicht zu vernachlässigen ist, müssen wir unter der erzeugten Wärmemenge die Summe der abgegebenen Wärme und dieser Arbeit verstehn. *Erzeugte Wärme* ist dann immer nur ein anderer Name für *Energieabnahme* in dem Falle, dass die Temperaturen beim Endzustande und beim Anfangszustande gleich sind.

Wir wissen nun, dass die Aenderung der Energie von dem *Wege* der Ueberführung unabhängig ist; daraus folgt dann unmittelbar der Hauptsatz für die Wärmeentwicklungen, die wir hier betrachten, nämlich der Satz, dass, wenn ein System von chemisch verschiedenen Körpern aus einem gewissen Anfangszustande in einen gewissen Endzustand von derselben Temperatur und demselben Drucke auf *verschiedenen Wegen* übergeführt werden kann, die Summe der erzeugten Wärmemengen für alle Wege dieselbe ist.

§ 2.

Wir wollen einige Beispiele für diesen Satz anführen.

Bei der Mischung von Schwefelsäure und Wasser findet eine erhebliche Wärmeentwickelung statt. Mischt man 1 gr Schwefelsäurehydrat SO_3H_2O mit x gr Wasser, so ist nach Thomsen*) die entwickelte Wärmemenge gleich

$$\frac{x}{x+0{,}3204}\,177{,}1,$$

wo Einheit der Wärmemenge diejenige ist, welche 1 gr Wasser von 0^0 C auf 1^0 C erwärmt. Es ist

$$\begin{aligned} 2H &= 2, \\ O &= 16, \\ S &= 32, \\ H_2O &= 18, \\ SO_3 &= 80, \\ SO_3H_2O &= 98. \end{aligned}$$

Thomsen hat die obige Formel aus Versuchen abgeleitet, bei denen x ein Multiplum von $\frac{18}{98}$, d. h. die zugesetzte Wassermasse ein

*) Thomsen, Pogg. Ann. 90. p. 278. 1853.

Multiplum der Wassermenge war, die mit 1 gr Schwefelsäurehydrat äquivalent ist; wir nehmen sie als gültig für jeden Werth von x an. Die entwickelte Wärmemenge ist

$$\text{für } x = 1 \quad \text{gleich} \quad 134{,}2,$$
$$2 \qquad\qquad 152{,}6.$$

Die Differenz 18,4 muss nach unserem Satze die Wärmemenge sein, welche erzeugt wird, wenn zu

$$(1 \text{ gr } SO_3H_2O + 1 \text{ gr } H_2O)$$

gesetzt wird:

$$(1 \text{ gr } H_2O).$$

Dieser Satz lässt sich experimentell prüfen; er ist durch vielfache Versuche genau bestätigt worden.

Noch ein anderes Beispiel wollen wir betrachten. Unser System bestehe aus einem Aequivalent Schwefelsäure

$$SO_3 = 32 + 48 = 80 \text{ gr},$$

einem Aequivalent Natron

$$Na_2O = 46 + 16 = 62 \text{ gr}$$

und einem Aequivalent Baryt

$$BaO = 137 + 16 = 153 \text{ gr},$$

jedes in so viel Wasser gelöst, dass ein weiterer Zuschuss von Wasser keine Temperaturänderung mehr bewirkt; der Anfangszustand sei der, in welchem die drei Körper gesondert vorhanden sind. Man giesse die Schwefelsäure in das Natron; es bildet sich schwefelsaures Natron; dabei wird eine Wärmemenge erregt, welche nach Thomsen*) gleich

$$31\,378$$

ist, wenn wieder 1 gleich der Wärmemenge ist, die 1 gr Wasser um 1^0 erwärmt. Nun giesse man das Barytwasser dazu. Jenes Salz wird dann wieder zerlegt und schwefelsaurer Baryt gefällt; dabei wird die Wärmemenge

$$5\,492$$

erzeugt; die Summe ist

$$36\,870.$$

Denselben Endzustand kann man herbeiführen, indem man *zuerst* den Baryt mit der Schwefelsäure zusammenbringt, wobei das Barytsalz niederfällt, und dann das Natron zugiesst. Bei der zweiten Operation tritt keine chemische und keine Wärmewirkung ein; bei der Bildung des Barytsalzes müsste also eine Wärmemenge erzeugt werden, die der letzten Zahl gleich ist. Die Messung ergab

$$36\,896.$$

---

*) Thomsen, Pogg. Ann. 143. p. 358. 1871.

§ 3.

Die bei einem gewissen Processe erzeugte Wärme ist, strenge genommen, von der Temperatur abhängig, die die Körper vor und nach dem Processe haben. Das lehrt die folgende Betrachtung. Es sei Q die Wärmemenge, welche bei der Temperatur T erzeugt wird, wenn die Massen m_1, m_2 zweier Körper zusammengebracht werden, Q' die Wärmemenge, welche bei demselben Process bei der Temperatur $T + dT$ erzeugt wird, und es seien c_1, c_2, c die specifischen Wärmen bei constantem Druck der Bestandtheile und der Verbindung.

Nun kühle man die beiden Körper von $T + dT$ auf T ab, lasse sie bei T zusammentreten, und erwärme die Verbindung dann auf $T + dT$. Die Wärmemenge, welche man dann im Ganzen aus dem System erhalten hat, muss gleich Q' sein, d. h.

$$Q' = (m_1 c_1 + m_2 c_2) dT + Q - (m_1 + m_2) c dT.$$

Setzt man

$$Q' - Q = \frac{dQ}{dT} dT,$$

so hat man also

$$\frac{dQ}{dT} = (m_1 c_1 + m_2 c_2) - (m_1 + m_2) c.$$

Hieraus kann man $\frac{dQ}{dT}$ berechnen und findet es im Allgemeinen von Null verschieden.

§ 4.

In gewissen Fällen kann man über die Wärmemenge Q noch weiteren Aufschluss erhalten, dann nämlich, wenn die gedachte Ueberführung auf *umkehrbarem* Wege vorgenommen werden kann, was bisweilen möglich ist. Die Mischung von Wasser mit Schwefelsäure bietet ein Beispiel hierfür dar.

Ueber wässeriger Schwefelsäure bilden sich reine Wasserdämpfe, deren Spannung kleiner ist als ihre Spannung über Wasser bei derselben Temperatur; es zieht, wie man zu sagen pflegt, die Schwefelsäure das Wasser an. Denken wir uns die wässerige Säure in einem mit einem Kolben versehenen Cylinder; durch Bewegung des Kolbens kann man den Wassergehalt der Säure auf umkehrbarem Wege nach Willkühr verkleinern oder vergrössern, indem man aus ihr Wasserdampf herauszieht oder in sie welchen hineinpresst. Indem man das benutzt, kann man auf umkehrbarem Wege Wasser mit Schwefelsäure mischen.

Fig. 9.

In dem Cylinder denke man sich nun das Wasser über der Schwefelsäure, von dieser getrennt durch eine Zwischenwand, die den Druck durch sich hindurchwirken lassen möge, über

dem Wasser den Stempel. Auf diesen soll ein Druck*) wirken, welcher grösser ist als die Spannung p_0 des Wasserdampfes über reinem Wasser bei der stattfindenden Temperatur. Nun soll der folgende Process, bei welchem die Temperatur immer gleich erhalten werden soll, vorgenommen werden.

Erstens vermindere man den Druck bis p_0.

Zweitens, während $p = p_0$ ist, bewege man den Stempel aufwärts, bis alles Wasser sich in Dampf verwandelt hat.

Drittens bewege man den Stempel weiter aufwärts, bis $p = p_1$, der Spannung des Wasserdampfes über der Schwefelsäure, geworden ist.

Nun nehme man die Wand über der Schwefelsäure fort, wodurch das Gleichgewicht nicht gestört wird, und bewege *viertens* den Stempel abwärts, während man den Druck passend vermehrt**), bis aller Wasserdampf verschwunden ist.

Endlich *fünftens* vermehre man den Druck auf seinen ursprünglichen Werth.

Es soll die Abnahme der Energie unseres Systems für diesen ganzen Process berechnet werden; diese ist nach dem S. 107 entwickelten Satze gleich der Wärmemenge Q, welche erzeugt wird, wenn man Wasser und Schwefelsäure geradezu zusammengiesst, welche dann abgeleitet werden muss, wenn man Temperatur und Druck ihre ursprünglichen Werthe annehmen lässt.

Für den ersten und den fünften Theil des Processes kann die Aenderung der Energie vernachlässigt werden; eine solche findet statt nur in Folge davon, dass bei Aenderung des Druckes das Volumen der Flüssigkeit ein anderes wird. Die hierbei geleistete Arbeit ist verschwindend klein gegen die anderen in Betracht kommenden Arbeitsgrössen.

Für den zweiten Theil ist nach der Formel auf Seite 95

$$U = \left(T \frac{dp}{dT} - p\right)(s - \sigma)x + \int^{T} dT \left(C - p \frac{d\sigma}{dT}\right)$$

die *Zunahme* der Energie also hier:***)

$$\delta U = \left(T \frac{dp_0}{dT} - p_0\right)(s - \sigma)m,$$

wo m die Masse des vorhandenen Wassers bezeichnet; oder genau genug:

$$\delta U = \left(T \frac{dp_0}{dT} - p_0\right) s_0 m,$$

*) z. B. der Atmosphärendruck. D. H.

**) Denn je mehr Wasser die Schwefelsäure aufnimmt, desto grösser wird die Spannung des Wasserdampfes über ihr. D. H.

***) Da das Integral nur von T abhängt. D. H

wenn wir jetzt s_0 das specifische Volumen des gesättigten Dampfes *über Wasser* nennen.

Ist ferner s das specifische Volumen des Dampfes bei irgend einem Drucke p und der Temperatur T und ist p_1 die Spannung des Dampfes über der abgeschlossenen Schwefelsäure, so ist nach der Formel auf S. 73:

$$U = -\int_{p_0}^{p} dp\left(p\frac{\partial v}{\partial p} + T\frac{\partial v}{\partial T}\right) + \int^{T} dT\left(C_{p_0} - p_0\frac{\partial v_0}{\partial T}\right)$$

die Zunahme der Energie für den dritten Theil

$$\delta U = m\int_{p_1}^{p_0}\left(p\frac{\partial s}{\partial p} + T\frac{\partial s}{\partial T}\right)dp.$$

Wir kommen endlich zum vierten Theil. Hier nimmt der Druck im Allgemeinen zu, in dem Maasse, in dem die Schwefelsäure verdünnter wird. Wir wollen m als unendlich klein annehmen, dann fällt der Einfluss dieses Umstandes fort und es bleibt während des vierten Theiles des Processes $p = p_1$ und ähnlich wie bei dem zweiten Theil ist für den vierten Theil*)

$$\delta U = -\left(T\frac{dp_1}{dT} - p_1\right)s_1 m,$$

wo s_1 das specifische Volumen des Dampfes bei p_1 und T ist und wo die Volumenänderungen der Säure, ebenso wie oben die des Wassers, vernachlässigt sind.

Ist Q die Wärmemenge, welche erzeugt wird, wenn die Wassermasse m zu der Anfangs abgesperrten Schwefelsäure gegossen wird, so ist mithin:

$$\frac{Q}{m} = \left(T\frac{dp_1}{dT} - p_1\right)s_1 - \left(T\frac{dp_0}{dT} - p_0\right)s_0 - \int_{p_1}^{p_0}\left(p\frac{\partial s}{\partial p} + T\frac{\partial s}{\partial T}\right)dp.$$

Wir wollen die Bezeichnung ändern, und für Q und m (welche unendlich klein angenommen sind) dQ und dm schreiben; dann ist Q die Wärmemenge, welche erzeugt wird, wenn die endliche Wassermasse m zu einer beliebigen Menge Schwefelsäure gesetzt wird, und es ist

$$\frac{dQ}{dm} = \left(T\frac{dp_1}{dT} - p_1\right)s_1 - \left(T\frac{dp_0}{dT} - p_0\right)s_0 - \int_{p_1}^{p_0}\left(p\frac{\partial s}{\partial p} + T\frac{\partial s}{\partial T}\right)dp.$$

Sehr einfach wird diese Gleichung, wenn man sich erlaubt, den Wasserdampf bis zu seiner Condensation als ideelles Gas anzusehen,

*) Hier gilt das entgegengesetzte Vorzeichen, weil dort Ausdehnung, hier Compression stattfindet. D. H.

was bei niederen Temperaturen keine grossen Fehler herbeiführen kann. Dann ist

$$s_1 p_1 = s_0 p_0 = s p = R T.$$

Das Integral wird dann gleich Null, die Glieder $-p_1 s_1$ und $+p_0 s_0$ heben sich fort und es wird

$$T s_1 \frac{d p_1}{d T} = R T^2 \frac{1}{p_1} \frac{d p_1}{d T} = R T^2 \frac{d \log p_1}{d T}$$

und daher

$$\frac{dQ}{dm} = R T^2 \frac{d \log \left(\frac{p_1}{p_0}\right)}{d T}.$$

Aus den schon erwähnten Beobachtungen von Thomsen ist Q*) als Function von m bekannt, und Regnault hat für verdünnte Schwefelsäure von verschiedenen Concentrationen p_1 bestimmt. An diesen Beobachtungen habe ich**) die abgeleitete Gleichung geprüft und sie in hinreichender Uebereinstimmung mit der Erfahrung gefunden.

Ganz ähnliche Betrachtungen lassen sich offenbar über die Auflösung von Salzen und die Verdünnung von Salzlösungen anstellen.

---

*) In der obigen Berechnung bedeutet Q die Summe der nach Aussen abgegebenen Wärme und der nach Aussen abgegebenen Arbeit. (S. 107). Bei der directen Vermischung von Wasser und Schwefelsäure ist aber die letztere zu vernachlässigen. D. H.

**) Kirchhoff, Pogg. Ann. Bd. 104. p. 612. 1858.

Elfte Vorlesung.

Bewegte Flüssigkeit. — Erweiterung der Definition der Temperatur. — Bewegungsgleichungen mit Berücksichtigung der inneren Reibung und Wärmeleitung. Wärmeerzeugung durch die innere Reibung. — Grenzbedingungen. — Wärmeerzeugung durch die äussere Reibung. — Vereinfachung der Formeln durch Vernachlässigung von Reibung und Wärmeleitung. — Existenz eines Geschwindigkeitspotentials. Stationärer Zustand.

§ 1.

Wir haben bis jetzt nur Fälle betrachtet, in denen die lebendige Kraft der Theile des betrachteten Systems zu vernachlässigen ist; wir wollen jetzt zur Betrachtung solcher Fälle übergehen, in welchen das nicht zutrifft, dabei uns aber auf Flüssigkeiten beschränken. Beim Gleichgewicht hängt der Zustand einer solchen von *zwei* Variablen ab, als welche wir die Dichtigkeit μ und die Temperatur T annehmen wollen; von diesen ist die Energie eine Function, die wir als bekannt annehmen. Wir denken uns nun eine irgendwie bewegte Flüssigkeit und wollen die Dichtigkeit, die Temperatur und die Energie eines unendlich kleinen Theiles derselben in einem gewissen Augenblicke ins Auge fassen. Der Begriff der Dichtigkeit bedarf keiner Erläuterung: sie ist die Masse, dividirt durch das Volumen. Dass dem Theile eine gewisse Energie zukommt, ist auch klar; sie kommt jedem Körper zu, sie hängt aber ab von der Bewegung. Die Art dieser Abhängigkeit lässt sich leicht angeben, wenn alle materiellen Punkte die gleiche Geschwindigkeit besitzen. Lassen wir in einem solchen Falle auf den Körper äussere Kräfte wirken, welche die Geschwindigkeit allmählich*) verkleinern, während keine Wärme zu- und abgeführt wird. Ist die Geschwindigkeit vernichtet, so ist äussere Arbeit geleistet, die der ursprünglichen lebendigen Kraft gleich ist; die Temperatur und die Dichtigkeit aber sind ungeändert geblieben; daraus folgt, dass die ursprüngliche Energie gleich ist der lebendigen Kraft plus der Energie, die der Körper in der Ruhe bei gleicher Temperatur und Dichtigkeit besitzt.

*) und in allen Punkten gleichmässig. D. H.

Es ist in diesem Satze die Rede von der *Temperatur* einer gleichmässig bewegten Flüssigkeit; man kann von dieser mit demselben Rechte sprechen, wie von einer *ruhenden;* man kann sie auf dieselbe Weise sich gemessen denken mit Hülfe eines hineingebrachten Thermometers; nur muss dieses die Bewegung der Flüssigkeit mitmachen.

Denken wir uns aber, dass in einem unendlich kleinen Theile der Flüssigkeit *relative* Bewegungen stattfinden, so sind wir so ohne Weiteres nicht berechtigt, von seiner Temperatur zu sprechen, da nach dem, was wir bis jetzt über den Begriff der Temperatur festgesetzt haben, kein Weg *denkbar* ist, auf dem jene Temperatur gemessen werden könnte. Als die nothwendige Grundlage jeder Temperaturmessung haben wir nämlich bis jetzt den Satz betrachtet, dass zwei mit einander in Berührung befindliche Körper, deren Zustände der Zeit nach unveränderlich sind, *gleiche Temperaturen* haben müssen. Unsere Flüssigkeit ändert aber nach der Annahme, eben durch die relativen Bewegungen ihrer Theile, mit endlicher Geschwindigkeit ihren Zustand; der genannte Satz kann also auf unsere Flüssigkeit nicht angewandt, die Temperatur dieser mit seiner Hülfe nicht gemessen werden. Wir können hiernach die Temperatur der bewegten Flüssigkeit noch willkürlich definiren; nur müssen wir dabei dem nicht widersprechen, was wir über die Temperatur ruhender Körper festgesetzt haben. Wir geben eine solche Definition, indem wir einen Satz aufstellen, der sich auf die Energie der beliebig bewegten Flüssigkeit bezieht, und in dem ihre Temperatur vorkommt; dieser Satz ist der, dass die Energie der bewegten unendlich kleinen Flüssigkeitsmasse gleich ist ihrer lebendigen Kraft plus der Energie, die sie in der Ruhe bei gleicher Dichtigkeit und gleicher Temperatur haben würde. Auf eine ruhende Flüssigkeit angewandt giebt der Satz eine identische Gleichung, kann also nicht zu Widersprüchen mit Sätzen führen, welche für den Fall der Ruhe gelten.

§. 2.

Wir wollen nun die Differentialgleichungen für die Bewegung einer Flüssigkeit mit Rücksicht auf die Temperaturänderungen, die in ihr stattfinden können, aufstellen.

Es sei μ die Dichte; u, v, w die Componenten der Geschwindigkeit des Flüssigkeitstheilchens an der Stelle x, y, z; X_x, Y_x, Z_x, bez. X_y, Y_y, Z_y, bez. X_z, Y_z, Z_z die Componenten der Drucke auf die Flächen, welche im Raumpunkte x, y, z senkrecht zur X, bez. Y, bez. Z Achse gelegt sind; XYZ seien die Componenten der äusseren auf die Masseneinheit wirkenden Kräfte; endlich sei t die Zeit. Dann gelten die hydrodynamischen Gleichungen: *)

*) Kirchhoff, Mechanik, Elfte Vorlesung. — In diesen Gleichungen bezieht sich die Differentiation nach t auf einen bestimmten *materiellen* Punkt. D. H.

$$\frac{d\mu}{dt} + \mu\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right) = 0,$$

$$\mu\frac{du}{dt} = \mu X - \frac{\partial X_x}{\partial x} - \frac{\partial X_y}{\partial y} - \frac{\partial X_z}{\partial z},$$

$$\mu\frac{dv}{dt} = \mu Y - \frac{\partial Y_x}{\partial x} - \frac{\partial Y_y}{\partial y} - \frac{\partial Y_z}{\partial z},$$

$$\mu\frac{dw}{dt} = \mu Z - \frac{\partial Z_x}{\partial x} - \frac{\partial Z_y}{\partial y} - \frac{\partial Z_z}{\partial z},$$

$$X_y = Y_x, \quad Y_z = Z_y, \quad Z_x = X_z.$$

Diese Gleichungen gelten für jeden continuirlichen Körper. Ist der Körper eine Flüssigkeit, in der keine Reibung stattfindet, so verschwinden die Grössen

$$X_x - p, \; Y_y - p, \; Z_z - p, \quad Y_z, \; Z_x, \; X_y,$$

wo p der Druck der ruhenden Flüssigkeit bei gleichem μ und T ist. Dasselbe findet statt auch in einer *ruhenden* reibenden Flüssigkeit, wenn p der Druck ist, der den stattfindenden Werthen von μ und T entspricht. Sonst sind bei einer reibenden Flüssigkeit diese sechs Grössen von Null verschieden. Wir nehmen an, dass sie lineare homogene Functionen von

$$\frac{\partial u}{\partial x}, \; \frac{\partial v}{\partial y}, \; \frac{\partial w}{\partial z}, \; \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}, \; \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}, \; \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}$$

sind, von welchen Grössen die relativen Geschwindigkeiten der Theile eines unendlich kleinen Volumens abhängen, und zwar Functionen, die vom Coordinatensystem unabhängig sind. Diese Annahme ergiebt, wenn p der Druck der ruhenden Flüssigkeit bei gleichem μ und T ist:*)

$$X_x = p - 2\varrho\frac{\partial u}{\partial x} + 2\varrho'\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right),$$

$$Y_y = p - 2\varrho\frac{\partial v}{\partial y} + 2\varrho'\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right),$$

$$Z_z = p - 2\varrho\frac{\partial w}{\partial z} + 2\varrho'\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right),$$

$$Y_z = -\varrho\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right),$$

$$Z_x = -\varrho\left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right),$$

$$X_y = -\varrho\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right),$$

*) Die Ableitung dieser Gleichungen erfolgt ganz auf demselben Wege, wie die Berechnung der Drucke in einem elastischen isotropen festen Körper als Functionen der sechs Deformationsgrössen. Vgl. Kirchhoff, Mechanik, l. c. D. H.

wo ϱ und ϱ', ebenso wie p, Functionen von μ und T sind. (Eine später zu erörternde Theorie (17. Vorlesung § 2) giebt für *Gase*

$$3p = X_x + Y_y + Z_z,$$

d. h.

$$\varrho' = \frac{1}{3}\varrho.)$$

Ist die Flüssigkeit als incompressibel anzusehen, so ist der Werth von ϱ' gleichgültig und kann gleich Null gesetzt werden.

§ 3.

Um eine weitere Differentialgleichung zu bilden, müssen wir die *Wärmeleitung* in Betracht ziehen; in Bezug auf diese nehmen wir an, entsprechend dem, was wir für die Wärmeleitung in ruhenden Körpern angenommen haben (S. 9), dass die Wärmemenge, welche in der Zeiteinheit durch ein Element ds in der Richtung seiner Normale n strömt, gleich ist:

$$-\varkappa\frac{\partial T}{\partial n}ds,$$

wo die Leitungsfähigkeit $\varkappa$ nur von μ und T abhängt. Die letztere Annahme ist eine Hypothese.

Die gesuchte Differentialgleichung werden wir erhalten, indem wir auf zweifache Weise die Aenderung ausdrücken, welche im Zeitelement dt die Energie eines beliebigen Theiles der Flüssigkeit erleidet.*)

Für eine unendlich langsame Bewegung sei die Wärmemenge dQ, die der Masseneinheit zugeführt werden muss, um μ um $d\mu$, T um dT zu vergrössern:

$$dQ = -M\,d\mu + C_v\,dT,$$

wo C_v die specifische Wärme bei constantem Volumen ist und**)

$$M = (C_p - C_v)\frac{\frac{\partial p}{\partial \mu}}{\frac{\partial p}{\partial T}}.$$

---

*) Hierzu benutzen wir zunächst den Satz (S. 114), dass die Energie eines unendlich kleinen Flüssigkeitstheilchens gleich ist seiner lebendigen Kraft plus der Energie, welche das Theilchen in der Ruhe bei gleicher Dichtigkeit μ und gleicher Temperatur T haben würde. Die Aenderung der letzteren Energie im Zeitelement dt ergiebt folgende Betrachtung. D. H.

**) $M = -\left(\frac{dQ}{d\mu}\right)_T = -\left(\frac{dQ}{dp}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_T$. Hierbei bedeutet der Index, dass T constant bleibt. Der Werth von $\left(\frac{dQ}{dp}\right)_T$ ist identisch mit dem von X auf S. 72, worin noch $v = \frac{1}{\mu}$ zu setzen und die Differentiationen auf die unabhängigen Variablen μ und T zurückzuführen sind. D. H.

Da ferner $\frac{1}{\mu}$ das Volumen der Masseneinheit ist, so ist die Arbeit, die äussere Kräfte bei der gedachten Veränderung leisten, gleich

$$-p\,d\left(\frac{1}{\mu}\right) = \frac{p}{\mu^2}\,d\mu.$$

Die Aenderung der Energie der Masseneinheit, wenn μ um $d\mu$, T um dT wächst, ist daher

$$\left(\frac{p}{\mu^2} - M\right) d\mu + C_v\,dT.$$

Ist also dm ein Massenelement des betrachteten Theiles, so ist die im Zeitelement dt stattfindende Vergrösserung der Energie nach der Definition der Temperatur (S. 114) gleich

$$dt\int dm\left(\frac{1}{2}\frac{d(u^2+v^2+w^2)}{dt} + \left(\frac{p}{\mu^2} - M\right)\frac{d\mu}{dt} + C_v\frac{dT}{dt}\right).$$

Dieser Ausdruck muss nun gleich sein der Summe der Arbeit, welche die äusseren Kräfte in Wirklichkeit leisten, und der gleichzeitig zugeführten Wärmemenge. Jene Arbeit ist

$$dt\int dm(Xu + Yv + Zw) + dt\int ds(X_n u + Y_n v + Z_n w),$$

wo ds ein Element der Oberfläche, n die nach Innen gerichtete Normale ist. Diesen Ausdruck gestalten wir mit Hülfe unserer Differentialgleichungen auf S. 115 um. Wir multipliciren die dort stehenden Differentialgleichungen für $\mu\frac{du}{dt}$, $\mu\frac{dv}{dt}$, $\mu\frac{dw}{dt}$ der Reihe nach mit $u\,d\tau$, $v\,d\tau$, $w\,d\tau$, wo

$$\mu\,d\tau = dm$$

ist, addiren und integriren, dann kommt

$$\begin{aligned}\int dm\left(\frac{1}{2}\frac{d(u^2+v^2+w^2)}{dt} - Xu - Yv - Zw\right)\\ = \int ds\,(X_n u + Y_n v + Z_n w)\\ + \int d\tau\left(X_x\frac{\partial u}{\partial x} + Y_y\frac{\partial v}{\partial y} + Z_z\frac{\partial w}{\partial z} + Y_z\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right)\right.\\ \left. + Z_x\left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right) + X_y\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right)\right).\end{aligned}$$

Daraus folgt, dass jene Arbeit gleich ist:

$$\begin{aligned}dt\int\frac{1}{2}\frac{d(u^2+v^2+w^2)}{dt}\,dm\\ - dt\int\frac{dm}{\mu}\left(X_x\frac{\partial u}{\partial x} + Y_y\frac{\partial v}{\partial y} + Z_z\frac{\partial w}{\partial z} + Y_z\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right)\right.\\ \left. + Z_x\left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right) + X_y\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right)\right),\end{aligned}$$

oder, wenn man die Werthe von X_x, Y_y, Z_z, Y_z, Z_x, X_y substituirt

und die Gleichung der Continuität:

$$\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}=-\frac{1}{\mu}\frac{d\mu}{dt}$$

benutzt, gleich

$$dt\int\frac{1}{2}\frac{d(u^2+v^2+w^2)}{dt}dm+dt\int\frac{dm}{\mu^2}p\frac{d\mu}{dt}$$

$$+dt\int\frac{dm}{\mu}\Big\{\varrho\Big(2\Big(\frac{\partial u}{\partial x}\Big)^2+2\Big(\frac{\partial v}{\partial y}\Big)^2+2\Big(\frac{\partial w}{\partial z}\Big)^2+\Big(\frac{\partial v}{\partial z}+\frac{\partial w}{\partial y}\Big)^2$$

$$+\Big(\frac{\partial w}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial z}\Big)^2+\Big(\frac{\partial u}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial x}\Big)^2\Big)-2\varrho'\Big(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\Big)^2\Big\}.$$

Die Wärmemenge aber, welche der betrachteten Masse in der Zeit dt zugeführt wird, ist, wie oben:

$$-dt\int\varkappa\frac{\partial T}{\partial n}ds$$

oder, wenn man das Flächenintegral in ein Raumintegral verwandelt:

$$dt\int\frac{dm}{\mu}\left(\frac{\partial\left(\varkappa\frac{\partial T}{\partial x}\right)}{\partial x}+\frac{\partial\left(\varkappa\frac{\partial T}{\partial y}\right)}{\partial y}+\frac{\partial\left(\varkappa\frac{\partial T}{\partial z}\right)}{\partial z}\right).$$

Setzt man nun den oben gewonnenen Ausdruck für die Aenderung der Energie gleich der Summe der beiden Ausdrücke, die wir hier für die Arbeit der äusseren Kräfte und für die zugeführte Wärmemenge erhalten haben, und berücksichtigt man, dass die Masse, deren Element dm genannt ist, auch unendlich klein angenommen werden kann, so erhält man:

$$-M\frac{d\mu}{dt}+C_v\frac{dT}{dt}=\frac{1}{\mu}\left(\frac{\partial\left(\varkappa\frac{\partial T}{\partial x}\right)}{\partial x}+\frac{\partial\left(\varkappa\frac{\partial T}{\partial y}\right)}{\partial y}+\frac{\partial\left(\varkappa\frac{\partial T}{\partial z}\right)}{\partial z}\right)$$

$$+\frac{1}{\mu}\Big\{\varrho\Big(2\Big(\frac{\partial u}{\partial x}\Big)^2+2\Big(\frac{\partial v}{\partial y}\Big)^2+2\Big(\frac{\partial w}{\partial z}\Big)^2+\Big(\frac{\partial v}{\partial z}+\frac{\partial w}{\partial y}\Big)^2+\Big(\frac{\partial w}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial z}\Big)^2$$

$$+\Big(\frac{\partial u}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial x}\Big)^2\Big)-2\varrho'\Big(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\Big)^2\Big\}.$$

Das zweite Glied der rechten Seite bezeichnet man als die in der Masseneinheit *durch Reibung erzeugte Wärmemenge.*

Zu dieser Gleichung kommt noch die Definition, durch die wir p in unsere jetzige Rechnung eingeführt haben, nämlich *die* Gleichung zwischen p, μ, T, die beim Gleichgewicht besteht.

§ 4.

Ferner müssen an der Oberfläche der Flüssigkeit, da, wo sie mit einem anderen Körper in Berührung ist, gewisse Grenzbedingungen erfüllt sein; wir wollen diese aufstellen.

Den anderen Körper wollen wir auch als eine Flüssigkeit bezeichnen; wir schliessen dadurch den wichtigen Fall nicht aus, dass

derselbe ein *starrer* Körper ist; einen solchen können wir nämlich als eine Flüssigkeit ansehen, bei der die Grösse ϱ, von welcher die innere Reibung abhängt, unendlich gross ist; ist das der Fall, so müssen

$$\frac{\partial u}{\partial x},\ \frac{\partial v}{\partial y},\ \frac{\partial w}{\partial z},\ \frac{\partial v}{\partial z}+\frac{\partial w}{\partial y},\ \frac{\partial w}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial z},\ \frac{\partial u}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial x}$$

gleich Null sein, weil X_x, Y_y, Z_z, Y_z, Z_x, X_y nicht unendlich werden können, widrigenfalls unendlich grosse Beschleunigungen stattfinden müssten; es können also keine relativen Bewegungen in dem Körper stattfinden.

Für jedes Element der Grenzfläche dS, dessen in das Innere *unserer* Flüssigkeit gerichtete Normale n ist, muss dann zunächst sein:*)

$$(u-u')\cos(nx)+(v-v')\cos(ny)+(w-w')\cos(nz)=0,$$

wenn u', v', w' die Geschwindigkeitscomponenten in der anderen Flüssigkeit bezeichnen.

Ferner muss nach dem Princip von Wirkung und Gegenwirkung sein:

$$X_n = X_n',\quad Y_n = Y_n',\quad Z_n = Z_n'.$$

Im Allgemeinen verschwinden $u-u'$, $v-v'$, $w-w'$ nicht, d. h. es findet eine relative Geschwindigkeit an der Grenzfläche statt. Es ist die Hypothese aufgestellt worden, dass mit diesen Grössen proportional sind die Componenten nach den Achsen derjenigen Componente von (X_n, Y_n, Z_n), welche senkrecht auf n ist;**) das giebt:

$$X_n-(X_n\cos(nx)+Y_n\cos(ny)+Z_n\cos(nz))\cos(nx)=\lambda(u'-u),$$
$$Y_n-(X_n\cos(nx)+Y_n\cos(ny)+Z_n\cos(nz))\cos(ny)=\lambda(v'-v),$$
$$Z_n-(X_n\cos(nx)+Y_n\cos(ny)+Z_n\cos(nz))\cos(nz)=\lambda(w'-w),$$

wo λ von den Geschwindigkeiten unabhängig ist und die sogenannte äussere Reibung bedingt.

Weiter nehmen wir an

$$T=T'.$$

Nun fehlt für die Grenze noch *eine* Bedingung, die aus der Betrachtung der Energie herzuleiten ist. Wir denken uns genau dieselbe Betrachtung wiederholt, die uns zu der letzten partiellen Differentialgleichung geführt hat, nur mit dem Unterschiede, dass die Masse, deren Element dm ist, zum Theil der einen, zum Theil der anderen Flüssigkeit angehört. Dann bleibt zunächst Alles wie oben, indem die Integrale einfach über beide Theile der Masse zu

Fig. 10.

*) Kirchhoff, Mechanik, Zehnte Vorlesung.

**) l. c. Sechsundzwanzigste Vorlesung. — Der Gesammtdruck auf die Grenzfläche: X_n, Y_n, Z_n zerfällt in den Normaldruck: $X_n\cos(nx)+Y_n\cos(ny)+Z_n\cos(nz)$ und in den Tangentialdruck, dessen Componenten also durch Subtraction der Componenten des Normaldrucks von denen des Gesammtdruckes erhalten werden. D. H.

erstrecken sind. Aber die durch partielle Integration oben (S. 117) hergeleitete Gleichung

$$\int dm\left(\frac{1}{2}\frac{d(u^2+v^2+w^2)}{dt}-Xu-Yv-Zw\right)$$
$$=\int ds\,(X_n u+Y_n v+Z_n w)$$
$$+\int d\tau\left(X_x\frac{\partial u}{\partial x}+Y_y\frac{\partial v}{\partial y}+Z_z\frac{\partial w}{\partial z}+Y_z\left(\frac{\partial v}{\partial z}+\frac{\partial w}{\partial y}\right)\right.$$
$$\left.+Z_x\left(\frac{\partial w}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial z}\right)+X_y\left(\frac{\partial u}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial x}\right)\right)$$

gilt hier nicht; um sie richtig zu machen, ist auf ihrer rechten Seite das Glied

$$\int dS\,(X_n(u-u')+Y_n(v-v')+Z_n(w-w'))$$

hinzuzufügen, wie man sieht, wenn man jene Gleichung bildet für jeden der beiden Theile der betrachteten Masse und die Summe nimmt. Der Ausdruck für die äussere Arbeit lautet also jetzt:

$$dt\int\frac{1}{2}\frac{d(u^2+v^2+w^2)}{dt}dm+dt\int\frac{dm}{\mu^2}p\frac{d\mu}{dt}$$
$$+dt\int\frac{dm}{\mu}\left\{\varrho\left(2\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2+2\left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2+2\left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)^2+\left(\frac{\partial v}{\partial z}+\frac{\partial w}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial w}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2\right.\right.$$
$$\left.\left.+\left(\frac{\partial u}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial x}\right)^2\right)-2\varrho'\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\right)^2\right\}$$
$$-dt\int dS\,(X_n(u-u')+Y_n(v-v')+Z_n(w-w')).$$

Die in der Zeit dt zugeführte Wärmemenge ist wieder

$$-dt\int\varkappa\frac{\partial T}{\partial n}ds$$

oder, da $\varkappa$ und $\frac{\partial T}{\partial x}$, $\frac{\partial T}{\partial y}$, $\frac{\partial T}{\partial z}$ an der Fläche S Sprünge erleiden können:

$$dt\int\frac{dm}{\mu}\left(\frac{\partial\left(\varkappa\frac{\partial T}{\partial x}\right)}{\partial x}+\frac{\partial\left(\varkappa\frac{\partial T}{\partial y}\right)}{\partial y}+\frac{\partial\left(\varkappa\frac{\partial T}{\partial z}\right)}{\partial z}\right)$$
$$+dt\int dS\left(\varkappa\frac{\partial T}{\partial n}-\varkappa'\frac{\partial T'}{\partial n}\right).$$

Setzt man nun wieder den Ausdruck für die Aenderung der Gesammtenergie gleich der Summe der äusseren Arbeit und der zugeführten Wärmemenge, so erhält man mit Rücksicht auf die letzte partielle Differentialgleichung (S. 118)

$$dt\int dS\left(\varkappa\frac{\partial T}{\partial n}-\varkappa'\frac{\partial T'}{\partial n}\right)$$
$$=dt\int dS(X_n(u-u')+Y_n(v-v')+Z_n(w-w')),$$

also, da diese Gleichung für jedes Element dS gelten muss:

$$\varkappa \frac{\partial T}{\partial n} - \varkappa' \frac{\partial T'}{\partial n} = X_n(u-u') + Y_n(v-v') + Z_n(w-w')$$

und nach S. 119:

$$\varkappa \frac{\partial T}{\partial n} - \varkappa' \frac{\partial T'}{\partial n} = -\lambda\left((u-u')^2 + (v-v')^2 + (w-w')^2\right).$$

Dieser Ausdruck, negativ genommen, ist die Wärme, welche in der Einheit der Zeit und der Fläche durch die „äussere Reibung“ erzeugt wird und welche nach beiden Seiten hin abfliesst.

Ist $\lambda = \infty$, so sind $u-u'$, $v-v'$, $w-w'$ gleich Null und zwar so, dass $\lambda(u-u')$, $\lambda(v-v')$, $\lambda(w-w')$ nicht unendlich sind, da X_x, Y_y, Z_z, Y_z, Z_x, X_y endlich sind; hiernach ist

$$\lambda\left((u-u')^2 + (v-v')^2 + (w-w')^2\right) = 0,$$

und die Reibungswärme verschwindet, ebenso wie für $\lambda = 0$. Der Natur der Sache nach sind die entwickelten Gleichungen verwickelter, als die entsprechenden der reinen Mechanik, die auf Temperaturänderungen keine Rücksicht zu nehmen haben. Es ist die letzte partielle Differentialgleichung und die letzte Grenzbedingung, welche hier die grössere Complication herbeiführen.

§ 5.

Eine grosse Vereinfachung tritt ein, wenn man die Wärmeleitung und die Reibung vernachlässigen, also $\varkappa$, ϱ, ϱ', λ gleich Null setzen darf,*) was in manchen Fällen näherungsweise erlaubt ist. Die letzte partielle Differentialgleichung (S. 118) giebt dann

$$-M d\mu + C_v dT = 0;$$

das ist die Differentialgleichung der *adiabatischen* Beziehung zwischen μ und T; hat man sie integrirt und zieht man hinzu die Gleichung zwischen p, μ, T, die für die Flüssigkeit gilt, so reduciren sich die *drei* Unbekannten p, μ, T auf *eine*, etwa μ. Die Gleichungen sind dann von derselben Form, wie in der reinen Mechanik; nur die Beziehung zwischen p und μ ist eine andere, als wenn T sich nicht änderte; die Aenderungen von T sind zu berechnen aus denen von μ.

Einige hierher gehörige Fälle wollen wir betrachten. Zu weiterer Vereinfachung nehmen wir an, dass ein Geschwindigkeitspotential φ existirt, dass also

$$u = \frac{\partial \varphi}{\partial x},$$

$$v = \frac{\partial \varphi}{\partial y},$$

$$w = \frac{\partial \varphi}{\partial z}.$$

*) Mithin auch:

$$X_x = Y_y = Z_z = p, \qquad Y_z = Z_x = X_y = 0. \qquad \text{D. H.}$$

Setzt man ausserdem noch voraus, dass keine äussere Kräfte wirken, so folgt dann, wenn man in den drei Gleichungen S. 115 setzt:

$$\frac{du}{dt} = \frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{\partial x} + v\frac{\partial u}{\partial y} + w\frac{\partial u}{\partial z},$$
$$\frac{dv}{dt} = \frac{\partial v}{\partial t} + u\frac{\partial v}{\partial x} + v\frac{\partial v}{\partial y} + w\frac{\partial v}{\partial z},$$
$$\frac{dw}{dt} = \frac{\partial w}{\partial t} + u\frac{\partial w}{\partial x} + v\frac{\partial w}{\partial y} + w\frac{\partial w}{\partial z},$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{\partial x} + v\frac{\partial u}{\partial y} + w\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{1}{\mu}\frac{\partial p}{\partial x} = 0,$$
$$\frac{\partial v}{\partial t} + u\frac{\partial v}{\partial x} + v\frac{\partial v}{\partial y} + w\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{1}{\mu}\frac{\partial p}{\partial y} = 0,$$
$$\frac{\partial w}{\partial t} + u\frac{\partial w}{\partial x} + v\frac{\partial w}{\partial y} + w\frac{\partial w}{\partial z} + \frac{1}{\mu}\frac{\partial p}{\partial z} = 0.$$

Führt man hier das Geschwindigkeitspotential ein, multiplicirt mit dx, dy, dz, addirt und integrirt dann, so ergiebt sich:

$$0 = \int\frac{dp}{\mu} + \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{1}{2}\left(\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2\right)$$

und, wenn weiter der Zustand ein stationärer ist:

$$0 = \int\frac{dp}{\mu} + \frac{1}{2}\left(\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2\right),$$

wofür wir schreiben

$$0 = \int\frac{dp}{\mu} + \frac{1}{2}V^2.$$

Zwölfte Vorlesung.

Ausströmen eines Gases in Form eines Strahles. — Untersuchung des stationären Strahles in der Nähe der Ausflussöffnung, speciell für atmosphärische Luft. — Ausströmen eines Gemisches von Flüssigkeit und ihrem Dampf. — Tabellen von Zeuner für Wasserdampf. — Strömung von Flüssigkeit aus einer engeren in eine weitere conaxiale lange Röhre, die ursprünglich mit ruhender Flüssigkeit angefüllt war. — Stationärer Zustand an den Enden der weiteren Röhre. — Einführung vereinfachender Näherungsannahmen. — Beispiele für Wasserdampf und Wasser. — Specielle Fälle.

§ 1.

Von den in der vorigen Vorlesung entwickelten Gleichungen wollen wir zunächst eine Anwendung machen auf den Ausfluss einer Flüssigkeit aus einem Gefässe.

Wenn Wasser aus der Oeffnung eines Gefässes ausfliesst, so bildet sich bekanntlich ein *Strahl*; es ist dieser anfangs ganz zusammenhängend, dann trennen einzelne Tropfen sich ab, endlich zerfällt er ganz in Tropfen. Ganz Aehnliches findet statt, wenn Luft aus einem Gefässe, in dem sie verdichtet ist, in die Atmosphäre tritt; man sieht den Strahl, wenn man etwa Rauch dem verdichteten Gase beigemengt hat; nur eine Tropfenbildung giebt es hier nicht; an ihrer Stelle zeigt sich hier Folgendes: in einiger Entfernung von der Ausflussöffnung treten Theile des Strahles in die äussere Luft und Theile dieser in den Strahl; an der Oberfläche dieses bildet sich eine lebhafte Wirbelbewegung, die die äussere und die innere Luft vermischt, den Querschnitt des Strahles vergrössert und seine Grenze unbestimmt macht. Diese Wirbelbewegung greift, je weiter man auf dem Strahle fortgeht, mehr und mehr um sich nach Aussen und nach der Achse desselben; der Querschnitt wird immer grösser, die Grenze immer unbestimmter, zugleich der Rauch immer verdünnter und die Geschwindigkeit immer kleiner; in einem gewissen Abstande von der Ausflussöffnung ist von dem Strahle nichts mehr wahrnehmbar.

Diese Veränderungen des Strahles sind eine Folge der Reibung; ohne diese würde Geschwindigkeit und Querschnitt desselben ungeändert bleiben und eine Vermischung desselben mit der äusseren Luft gar nicht stattfinden. Andererseits übt die Reibung ihren Ein-

fluss vorwiegend gerade da aus, wo die ursprünglich ruhende und die lebhaft bewegte Luft sich mit einander vermischen, und wir können, näherungsweise richtig, annehmen, dass im Gefässe und vor der Ausflussöffnung, da, wo der Strahl noch scharf begrenzt ist, keine Reibung stattfindet. Das wollen wir thun; wir wollen ferner annehmen, dass in dem genannten Raume die Wärmeleitung unmerklich ist und dass vor dem Freimachen der Oeffnung die Luft überall ruhte; dann giebt es in dem bezeichneten Gebiete ein Geschwindigkeitspotential φ, da es ursprünglich eines gab (welches gleich Null oder constant war). Ferner wollen wir annehmen, dass die Bewegung als eine stationäre angesehen werden kann und dass in einem Theile des Gefässes die Geschwindigkeit verschwindend klein ist; hier sei der Druck gleich p_1. Die äussere Luft in der Nähe der Mündung ruht, wie Versuche mit einer Lichtflamme gezeigt haben; hier sei der Druck gleich $p_2 < p_1$. Es sei V_2 die Geschwindigkeit in irgend einem Punkte der Oberfläche des Strahles da, wo eine scharfe Oberfläche noch existirt; dann giebt die vorausgeschickte Gleichung

$$\frac{1}{2} V_2^2 = \int_{p_2}^{p_1} \frac{dp}{\mu}.$$

Dabei gilt zwischen p und μ nach S. 121 die Beziehung, die immer zwischen ihnen bei einem Gase besteht, welches ohne Zufuhr oder Entziehung von Wärme sein Volumen in umkehrbarer Weise ändert. Brauchen wir das frühere Zeichen für das Volumen der Masseneinheit:

$$v = \frac{1}{\mu},$$

so ist, wenn das Gas ein ideelles ist, nach S. 75

$$\frac{v}{v_1} = \left(\frac{p_1}{p}\right)^{\frac{1}{\gamma}},$$

wo für atmosphärische Luft $\gamma = 1,41$ ist: also

$$\frac{1}{2} V_2^2 = \int_{p_2}^{p_1} v\, dp = v_1 p_1^{\frac{1}{\gamma}} \int_{p_2}^{p_1} p^{-\frac{1}{\gamma}} dp$$

$$= \frac{\gamma}{\gamma - 1} v_1 p_1^{\frac{1}{\gamma}} \left(p_1^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - p_2^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right)$$

$$= \frac{\gamma}{\gamma - 1} v_1 p_1 \left(1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right).$$

Für die Temperatur T gilt dabei:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}.$$

Also, da $\gamma > 1$: $T_2 < T_1$.

Da, wo die Geschwindigkeit zerstört ist, ist die Temperatur wieder T_1, vorausgesetzt, dass dieses auch die Temperatur der äusseren Atmosphäre war; durch Reibung ist die lebendige Kraft in Wärme umgesetzt.

Thomson und Joule erhielten diese Abkühlungen, indem sie ein Thermometer seitwärts an die Ausflussöffnung brachten; nämlich für

$p_2 = 1$ Atmosphäre,

$p_1 =$	8,4	4,9	2,1 Atmosphären
Abkühlung $=$	13°,4	10°,3	5°,8 C,

dagegen fanden sie die Erwärmungen

23°,7 17°,2 4°,2 C,

indem sie das Thermometer in einer Röhre gerade über die Oeffnung brachten. Der Finger, welcher die Oeffnung zuzuhalten sucht, empfindet starke Hitze, während das Metall, in dem die Oeffnung ist, sehr kalt ist. Diese Temperaturerhöhungen sind *theilweise* wohl Folge der Reibung, aber nicht allein; denn an einem Theile des Fingers ist $V = 0$; also $p = p_1$ und $T = T_1$, wenn keine Leitung und keine Reibung stattfände; von der Wand an der Oeffnung hat aber die abgekühlte Luft durch Leitung Wärme aufgenommen und erwärmt sich daher bis über die ursprüngliche Temperatur bei der Compression am Finger.

Ist die Oeffnung nur klein, so kann man p und daher auch V im ganzen Strahl als constant betrachten da, wo dieser cylindrisch ist. Ist f die Fläche des Querschnittes, so ist daher das in der Zeiteinheit bei p_2 und T_2 austretende Luftvolumen gleich

$$f V_2;$$

die Masse hiervon ist

$$\frac{f V_2}{v_2},$$

d. h.

$$f V_2 \frac{1}{v_1} \frac{T_1}{T_2} \frac{p_2}{p_1},$$

wo für V_2 und $\frac{T_1}{T_2}$ ihre obigen Werthe zu substituiren sind. Es ist f nicht die Fläche der Oeffnung, sondern wegen der *Contraction* des Strahles kleiner als diese.

§ 2.

Wir betrachten nun das Ausströmen eines Gemisches von Flüssigkeit und ihrem Dampf. Auch hier gilt die Gleichung

$$\frac{V_2^2}{2} = \int_{p_2}^{p_1} v\, dp,$$

wo zwischen v und p die „adiabatische Gleichung“ des Gemisches besteht. Wir könnten das hier vorkommende Integral aus der früher aufgestellten Gleichung der adiabatischen Linie berechnen; wir finden es aber in passender Form bequemer auf folgendem Wege. Wir können, um es zu finden, die Bewegung gleich Null setzen, da die Beziehung zwischen v und p von der Bewegung unabhängig ist; dann ist nach S. 95 die Energie der Masseneinheit des Gemisches in der dort gebrauchten Bezeichnung, wenn noch σ vernachlässigt wird:

$$U = \int C\,dT + \left(T\frac{dp}{dT} - p\right)sx,$$

wobei

$$sx = v.$$

Wird keine Wärme zugeführt, so ist aber:

$$U = -\int p\,dv.$$

Also, wenn wieder r die latente Verdampfungswärme bedeutet:

$$-\int p\,dv = \int C\,dT + rx - pv.$$

Dies ergiebt durch Differentiation:

$$-p\,dv = C\,dT + d(rx) - d(pv)$$

oder:

$$0 = C\,dT + d(rx) - v\,dp,$$

die adiabatische Bedingung.

Setzt man hierin:

$$v\,dp = \frac{rx}{T}\,dT,$$

so folgt

$$0 = \frac{C\,dT}{T} + d\left(\frac{rx}{T}\right),$$

d. h.

$$\frac{rx}{T} = -\int \frac{C\,dT}{T},$$

woraus x als Function von T zu berechnen ist.

Es hat Zeuner für Wasserdampf Tabellen berechnet, mit deren Hülfe man hiernach $\int_{p_2}^{p_1} v\,dp$, also auch V_2 findet, wenn p_1, p_2*) und x_1 gegeben sind; dabei findet man dann auch x_2. Ist im Kessel reiner Wasserdampf, also $x_1 = 1$, so enthält der austretende Dampf flüssiges Wasser, d. h. $x_2 < x_1$. (Vgl. S. 91.) Nach Zeuner ist die Erscheinung, die der Strahl dann zeigt, diese: an der Ausflussöffnung zeigt sich ein genauer Kegel; das ist der mit Wasser vermischte Dampf. Schon in der Nähe der Oeffnung mischt sich mit dem Strahle

*) Dadurch unmittelbar auch T_1, T_2. D. H.

die äussere Luft. Diese übt einen doppelten Einfluss aus; sie entzieht dem schon an der Oeffnung auf 100°*) abgekühlten Dampfe Wärme und befördert dadurch das Tropfbarwerden; auf der anderen Seite vergrössert sie das Volumen und erregt durch Reibung Wärme; dadurch befördert sie die Verdampfung. Der Beobachtung zufolge überwiegt in mässiger Entfernung von der Oeffnung die zweite Wirkung; alles Wasser verdampft hier, der Strahl ist vollkommen durchsichtig und man kann ungestraft die Hand in ihn halten; in gewisser Entfernung wird die erste Wirkung überwiegend, es bilden sich wieder Nebel, die aber in noch grösserem Abstande von der Oeffnung wiederum aufgelöst werden.

Zeuner hat die Ausflussgeschwindigkeiten V_2 und die Ausflussmengen

$$\frac{V_2 f}{v_2} \quad \text{(S. 125)}$$

nach den entwickelten Formeln berechnet für die Fälle, dass reiner Wasserdampf und dass reines Wasser zum Ausfluss gelangt, und dass $p_1 = 2, 3, \ldots 14$ Atmosphären ist. Für reines Wasser ergiebt sich das überraschende, aber mit der Wirklichkeit, wie es scheint, übereinstimmende Resultat, dass die Ausflussmenge für alle jene Werthe von p_1 fast gleichen Werth hat, während V_2 auf etwa das doppelte steigt. Das liegt daran, dass an der Oeffnung immer eine Dampfbildung stattfindet, die um so reichlicher ist, je grösser p_1 ist.

§ 3.

Wir wollen jetzt noch einen verwickelteren Fall des Ausflusses einer Flüssigkeit betrachten, bei dem wir zu den schon bei dem früheren Falle benutzten Annahmen noch neue hinzufügen müssen.

Aus der Mündung A einer Röhre trete ein Strahl von Flüssigkeit in ursprünglich ruhende Flüssigkeit derselben Art. Ueber die Röhre sei eine zweite weitere, an beiden Enden offene Röhre geschoben; fände keine Reibung und keine Wärmeleitung statt, so würde der Strahl ungeändert fortgehn und die Flüssigkeit in dem weiteren Rohre ruhend bleiben. In Folge der Reibung breitet aber der Strahl sich aus, mischt sich mit der umgebenden Flüssigkeit und reisst einen Theil dieser mit sich fort; durch das Ende B muss daher (wir betrachten nur den stationären Zustand) Flüssigkeit angesaugt werden. Wir wollen nun annehmen: erstens, dass in einigem Abstand

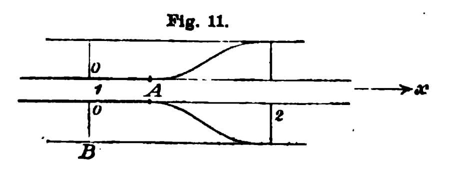


Fig. 11.

*) Da $p_2 = 1$ Atmosphäre. D. H.

von A die Wirbelbewegungen, welche bei der Vermischung stattfinden, durch die Reibung vollständig erloschen sind, und dass hier die Theilchen überall mit gleicher Geschwindigkeit parallel der Achse sich bewegen; zweitens, dass an den Röhrenwandungen überall keine Reibung stattfindet, d. h. dass jeder Theil dieser einen *senkrechten Druck* erleidet.

Mit Hülfe dieser Annahmen werden wir über die Bewegungen in den Enden der weiteren Röhre Aufschluss erhalten können, obwohl wir die Vorgänge in dem zwischenliegenden Raume, da wo die Vermischung stattfindet und die Reibung ihren Einfluss übt, zu ermitteln ausser Stande sind. Wir ziehen zunächst aus den Differentialgleichungen der Bewegung die Schlüsse, die zu diesem Aufschluss führen.

Aus der Continuitätsgleichung des stationären Zustandes:

$$\frac{\partial(\mu u)}{\partial x}+\frac{\partial(\mu v)}{\partial y}+\frac{\partial(\mu w)}{\partial z}=0$$

folgt durch Multiplication mit $dx\,dy\,dz$ und Integration

$$\int ds\,\mu(u\cos(nx)+v\cos(ny)+w\cos(nz))=0.$$

Diese Gleichung sagt aus, dass die Masse in dem von der Fläche s begrenzten Raume ungeändert bleibt. Es sei die Achse der Röhre die x-Achse; dann folgt hieraus, wenn 0, 1, 2 sich auf die in der Figur bezeichneten Querschnitte q *) beziehen,

$$q_0\mu_0u_0+q_1\mu_1u_1=q_2\mu_2u_2 \tag{1}$$

Die erste der anderen Differentialgleichungen (S. 115) schreiben wir (indem wir keine Massenkräfte als wirksam annehmen)

$$\mu\left(u\frac{\partial u}{\partial x}+v\frac{\partial u}{\partial y}+w\frac{\partial u}{\partial z}\right)+\frac{\partial X_x}{\partial x}+\frac{\partial X_y}{\partial y}+\frac{\partial X_z}{\partial z}=0;$$

wo X_x, X_y, X_z die, wesentlich durch die Reibung bedingten, Druckcomponenten sind; wo Reibung nicht stattfindet, ist

$$X_y=X_z=0,$$
$$X_x=p.$$

Diese Gleichung multipliciren wir mit $dx\,dy\,dz$, integriren und berücksichtigen, dass:

$$\frac{\partial(\mu u)}{\partial x}+\frac{\partial(\mu v)}{\partial y}+\frac{\partial(\mu w)}{\partial z}=0;$$

wir erhalten dann

$$\int ds\,\mu u\,(u\cos(nx)+v\cos(ny)+w\cos(nz))$$
$$+\int ds\,(X_x\cos(nx)+X_y\cos(ny)+X_z\cos(nz))=0,$$

welche Gleichung einen der Schwerpunktssätze ausdrückt. Wenden

*) q_1 der Querschnitt der engeren, q_2 der der weiteren Röhre, q_0 ihre Differenz.

wir sie auf denselben Raum, wie die frühere, an und nennen p_0', p_1', p_2' die Drucke in den Querschnitten q_0, q_1, q_2, so kommt:*)

$$q_0\mu_0 u_0^2 + q_1\mu_1 u_1^2 - q_2\mu_2 u_2^2 + q_0 p_0' + q_1 p_1' - q_2 p_2' = 0. \quad (2)$$

Die enge Röhre komme aus dem Dampfraum eines Kessels, die weite führe in den Wasserraum eines zweiten Kessels und münde andererseits in ein mit kaltem Wasser gefülltes Reservoir; die Drucke in dem Reservoir und in den Kesseln, da, wo die Geschwindigkeit Null ist, seien p_0, p_1, p_2. An der Einflussöffnung im zweiten Kessel ist der eintretende Strahl mit *ruhender* Flüssigkeit in Berührung, wie ein Strahl, der in die freie Atmosphäre tritt; daraus folgt:

$$p_2' = p_2. \quad (3)$$

Die Betrachtung des Strahles vor A ergiebt, wenn man der Einfachheit wegen die Dicke der Wand der inneren Röhre vernachlässigt, wobei

$$q_0 + q_1 = q_2$$

wird**),

$$p_1' = p_0'. \quad (4)$$

Hierzu kommen endlich die Gleichungen

$$\frac{u_1^2}{2} = \int_{p_1'}^{p_1} \frac{dp}{\mu}, \quad (5)$$

$$\frac{u_0^2}{2} = \int_{p_0'}^{p_0} \frac{dp}{\mu}. \quad (6)$$

Diese sechs Gleichungen reichen aus, um bei gegebenen p_0, p_1, p_2, q_0, q_1, q_2 die sechs Unbekannten u_0, u_1, u_2, p_0', p_1', p_2' zu bestimmen, vorausgesetzt, dass die Beziehungen zwischen p und μ, die der Bildung der beiden letzten Gleichungen zu Grunde zu legen sind, bekannt sind. In unserem Beispiel ist für die vorletzte Gleichung diese Beziehung die adiabatische, für die letzte Gleichung ist $\mu = 1$ zu setzen, wenn man die kleine thermische Ausdehnung des Wassers vernachlässigt.

§ 4.

Ist die Temperatur des Wassers im Reservoir nicht zu hoch, so wird aller Dampf in dem weiteren Rohr condensirt; dann ist $\mu_2 = 1$ und

$$u_2 q_2$$

ist die *Masse* des in der Zeiteinheit in den zweiten Kessel geführten Wassers.

---

*) Die auf die Röhrenwand bezüglichen Integrale sind gleich Null. D. H.

**) Genauer genommen ist unmittelbar an der Ausflussöffnung der Druck in der engen Röhre gleich dem in der weiten Röhre. D. H.

Setzen wir also

$$\mu_0 = \mu_2 = 1$$

und nach den Gleichungen (3), (4) und (6)

$$p_2' = p_2,$$
$$p_0' = p_1' = p_0 - \frac{u_0^2}{2}$$

und benutzen, dass

$$q_0 + q_1 = q_2,$$

so werden die Gleichungen (1), (2) und (5)

$$q_0 u_0 + q_1 \mu_1 u_1 = q_2 u_2,$$
$$\frac{q_0 - q_1}{2} u_0^2 + q_1 \mu_1 u_1^2 - q_2 u_2^2 = q_2(p_2 - p_0),$$
$$\frac{u_1^2}{2} = \int\limits_{p_0 - \frac{u_0^2}{2}}^{p_1} \frac{dp}{\mu}.$$

Aus diesen drei Gleichungen sind u_0, u_1, u_2 zu berechnen. Man kann dieselben nur durch ein successives Verfahren auflösen. In vielen Fällen wird das folgende zum Ziele führen. Man nehme als Näherungswerth $u_0 = 0$ an, bestimme aus der dritten Gleichung u_1, aus der ersten u_2, dann aus der zweiten u_0; mit diesem Werthe von u_0 wieder aus der dritten u_1, aus der ersten u_2 u. s. w.

Ohne auf den schon genannten Fall, dass aus dem ersten Kessel Dampf ausströmt, näher einzugehn, wollen wir bei dem viel einfacheren Falle verweilen, dass kaltes Wasser aus ihm ausfliesst, so dass auch

$$\mu_1 = 1.$$

(Das wird näherungsweise auch gelten bei Gasen, wenn die Druckunterschiede nur klein sind, wie z. B. bei der Bunsen'schen Lampe.) In diesem Falle wird die letzte und die vorletzte Gleichung:

$$p_0 - \frac{u_0^2}{2} = p_1 - \frac{u_1^2}{2},$$

$$q_0\left(\frac{u_0^2}{2} + p_0\right) + q_1\left(\frac{u_1^2}{2} + p_1\right) = q_2(u_2^2 + p_2).$$

Drückt man hiermit u_0^2 und u_1^2 durch u_2^2 aus, so wird die Gleichung

$$q_0 u_0 + q_1 u_1 = q_2 u_2$$

eine quadratische Gleichung für u_2^2. Hat diese Gleichung keine positive Wurzel, so ist dies ein Zeichen, dass eine Bewegung, wie wir sie angenommen haben, nicht möglich ist. Aber es kann auch der Fall eintreten, dass einer reellen Lösung unserer Gleichungen, bei welcher u_0, u_1, u_2 *positiv* sind, keine mögliche Bewegung entspricht, wie sich aus folgender Ueberlegung ergiebt. Wir haben die Kräfte der Reibung eliminirt, die in *dem* Theile der weiteren Röhre,

in dem die Mischung stattfindet, wirksam ist; thatsächlich kann die Arbeit dieser Kräfte nur negativ sein*), während unsere Formeln sie auch positiv ergeben können. Der Ausdruck dieser Arbeit ist nach dem Satze von der lebendigen Kraft, angewandt auf die Grenzflächen, in denen die Geschwindigkeiten unendlich klein sind**),

$$p_2 q_2 u_2 - p_0 q_0 u_0 - p_1 q_1 u_1\,;$$

eine nothwendige Bedingung dafür, dass eine Bewegung unseren Gleichungen gemäss möglich ist, ist die, dass dieser Ausdruck sich negativ ergiebt.

§ 5.

Wir wollen nun unsere Gleichungen noch auf ein paar einfache Fälle anwenden. Nehmen wir zuerst an, es sei

$$u_0 = 0;$$

das ist der Fall, wenn die weitere Röhre hinten geschlossen ist; dann ist p_0 nicht von vornherein gegeben; aus der drittletzten Gleichung folgt vielmehr:

Fig. 12.

$$p_0 = p_1 - \frac{u_1^2}{2},$$

die vorletzte wird mit Benutzung hiervon, und weil $q_0 + q_1 = q_2$:

$$p_1 - p_2 = \frac{q_0 - q_1}{q_2} \frac{u_1^2}{2} + u_2^2.$$

Hieraus und aus der Gleichung

$$q_1 u_1 = q_2 u_2$$

folgt

$$\frac{u_1^2}{2} = (p_1 - p_2) \frac{q_2^2}{q_0^2 + q_1^2},$$

$$\frac{u_2^2}{2} = (p_1 - p_2) \frac{q_1^2}{q_0^2 + q_1^2},$$

ferner

$$p_2 - p_0 = (p_1 - p_2) \frac{2 q_0 q_1}{q_0^2 + q_1^2}.$$

Diese Lösung ist immer reell, und der Verlust von Arbeit durch die Reibung***) positiv, falls $p_1 > p_2$ ist. Die Länge der äusseren Röhre ist gleichgültig, nur muss sie so lang sein, dass in ihr die Mischung sich vollendet, und so kurz, dass an ihrer Wand die Reibung sich

*) D. h. die Reibung bewirkt nothwendig Vernichtung von lebendiger Kraft. D. H.

**) D. h. gleich und entgegengesetzt der Arbeit, welche die äusseren Drucke p_0, p_1, p_2 in der Zeiteinheit an dem ganzen System leisten. Hierbei ist benutzt, dass wegen $\mu = 1$ das Product qu für jeden Strom constant ist, auch wenn u unendlich klein wird. D. H.

***) $= (p_1 - p_2) \cdot q_1 u_1$ nach der Schlussbemerkung des § 4. D. H.

nicht merklich macht. Ist q_1 gegeben, und bestimmt man q_0 so, dass die Ausflussmenge aus der weiteren Röhre:

$$q_2 u_2$$

ein Maximum wird, so findet man

$$q_0 = q_1$$

und

$$p_2 - p_0 = p_1 - p_2.$$

Ein zweiter Fall, den wir untersuchen wollen, ist der, dass

$$p_2 = p_0;$$

bei der Bunsen'schen Lampe findet das statt. Man setze

$$u_2^2 = 2x(p_1 - p_0)\frac{q_0 q_1}{q_2^2},$$

wobei dann nach den beiden Gleichungen S. 130 unten:

$$u_0^2 = \frac{2(p_1 - p_0)}{q_2^2}(2x q_0 q_1 - 2 q_1 q_2),$$

$$u_1^2 = \frac{2(p_1 - p_0)}{q_2^2}(2x q_0 q_1 + q_0^2 - q_1^2)$$

wird, und setze ferner

$$\frac{q_1}{q_0} = \alpha,$$

dann erhält man aus:

$$q_0 u_0 + q_1 u_1 = q_2 u_2$$

für x die quadratische Gleichung

$$x^2(1 - 6\alpha + \alpha^2) - 2x(2 - 3\alpha - 4\alpha^2 + \alpha^3) + (2 + \alpha - \alpha^2)^2 = 0$$

und

$$u_0^2 = 2(p_1 - p_0)\frac{2\alpha(x - (1 + \alpha))}{(1 + \alpha)^2},$$

$$u_1^2 = 2(p_1 - p_0)\frac{2\alpha x + 1 - \alpha^2}{(1 + \alpha)^2},$$

$$u_2^2 = 2(p_1 - p_0)\frac{\alpha x}{(1 + \alpha)^2}.$$

Nehmen wir an, dass α unendlich klein ist; dann wird die quadratische Gleichung unter Vernachlässigung der Glieder, welche gegen α unendlich klein sind:

$$x^2 - 2x(2 + 9\alpha) + 4 + 28\alpha = 0,$$

d. h.

$$x = 2 + 9\alpha \pm \sqrt{8\alpha}.$$

Nur die Wurzel mit dem *unteren* Zeichen ist brauchbar, da nur sie der Gleichung*)

$$u_0 + \alpha u_1 = (1 + \alpha) u_2$$

bei *positiven* Werthen von u_0, u_1, u_2 genügt. Es ist nämlich für sie

*) D. h. $q_0 u_0 + q_1 u_1 = q_2 u_2$. D. H.

$$u_0^2 = 2(p_1 - p_0)\,2\alpha\,(1 - \sqrt{8\alpha})$$
$$u_1^2 = 2(p_1 - p_0)\,(1 + 2\alpha)$$
$$u_2^2 = 2(p_1 - p_0)\,2\alpha\,(1 - \sqrt{2\alpha})$$

also

$$u_0 = \sqrt{2(p_1 - p_0)}\quad(\sqrt{2\alpha} - 2\alpha)$$
$$u_1 = \sqrt{2(p_1 - p_0)}\quad(1 + \alpha)$$
$$u_2 = \sqrt{2(p_1 - p_0)}\quad(\sqrt{2\alpha} - \alpha).$$

Die Bedingung S. 131

$$p_1 q_1 u_1 + p_0(q_0 u_0 - q_2 u_2) > 0$$

ist:

$$(p_1 - p_0)\,q_1 u_1 > 0,$$

also erfüllt, da $p_1 > p_0$ ist.

Das Verhältniss $\frac{q_0 u_0}{q_1 u_1}$ wird $= \frac{1}{\alpha}\,\frac{u_0}{u_1}$ und nach den obigen Werthen $= \sqrt{\frac{2}{\alpha}}$.

Dreizehnte Vorlesung.

Atome und Moleküle. — Kinetische Theorie der Gase. — Zusammenstoss zweier Moleküle. — Wahrscheinlichkeit eines Ereignisses. — Die beiden Hauptsätze der Wahrscheinlichkeitsrechnung. — Beispiele. — Vertheilung einer grossen Anzahl von Molekülen in der Volumeneinheit. — Vertheilung der Geschwindigkeiten in einem ruhenden Gas. — Gesetz von Maxwell. Erster Beweis.

§ 1.

Wir haben bis jetzt die Begriffe, auf welche die Wärmeerscheinungen geführt haben: die Begriffe der *Temperatur* und der *Wärmemenge* als selbständige aufgefasst, d. h. als solche, die nicht auf die Begriffe der Mechanik zurückführbar sind; und, wie wir im Eingange dieser Vorträge gesehen haben, *müssen* wir das, wenn wir die Vorstellung festhalten wollen, dass die Materie die Körper *stetig* erfüllt und die Bewegung in ihnen von Punkt zu Punkt *stetig* sich ändert, wie es der Fall zu sein *scheint*. Dabei bleiben die Beziehungen zwischen Bewegungen und Temperaturänderungen, die stattfinden: die Verwandlung von Wärme in Arbeit und umgekehrt, unerklärlich. Diese Thatsachen haben naturgemäss das Streben erweckt, die Wärmeerscheinungen als auf Bewegungen beruhend aufzufassen und die Vorstellung von der Stetigkeit der Materie aufzugeben. Es giebt eine uralte Vorstellung von der Beschaffenheit der Körper, welche die Grundlage der Betrachtungen bilden konnte: die Vorstellung, dass die Körper aus *Atomen* oder, wie man jetzt gewöhnlicher zu sagen pflegt, aus *Molekülen* bestehen. Das sollen einzelne Körperchen, getrennte Individuen, sein, von denen in dem kleinsten Raume, den wir wahrnehmen können, eine unzählbare Menge sich befindet; alle diese haben die verschiedensten Bewegungen in demselben Augenblicke. Die Hypothese, dass solche Moleküle existiren, ist für sich allein offenbar nicht ausreichend, um zu einer Theorie zu führen, die die beobachteten Erscheinungen darstellen soll; es müssen noch weitere Annahmen gemacht werden über die Eigenschaften der Moleküle, ihre Anordnung, ihre Bewegung, die Kräfte, die sie auf einander ausüben. Geeignete Annahmen dieser Art zu finden, ist nicht

leicht, einmal, weil der Sprung von den Erscheinungen zu den Molekülen ein so grosser ist; dann, weil bei allen Annahmen, die man machen kann, es sehr schwer ist, sie durch strenge mathematische Schlüsse zu verfolgen. Dennoch ist es gelungen, eine Theorie auf der bezeichneten Grundlage aufzustellen, welche viele Eigenschaften der *Gase* in befriedigender Weise darstellt und einen werthvollen Leitfaden bei der weiteren Untersuchung dieser Eigenschaften abgiebt. Man muss dabei freilich oft zu Betrachtungen greifen, die in Bezug auf Strenge manches zu wünschen übrig lassen. Wir werden dabei zunächst die Dimensionen der Moleküle als unendlich klein gegen alle Längen, die sonst in Betracht kommen, annehmen, die Moleküle also als Punkte betrachten, die bei demselben Gase gleichartig sind; je zwei Moleküle sollen eine Anziehungs- oder Abstossungskraft auf einander ausüben, die bei wachsender Entfernung abnimmt; auch die nächsten Moleküle sind aber der Regel nach so weit von einander entfernt, dass die Kraft, mit der sie auf einander wirken, sich nicht merklich macht; nur ausnahmsweise kommen zwei einander so nahe, dass das der Fall ist; einen solchen Vorgang wollen wir eine *Collision*, einen *Zusammenstoss* nennen; der Regel nach bewegt sich daher, wenn keine fremden Kräfte wirksam sind, ein jedes Molekül in gerader Linie mit gleichbleibender Geschwindigkeit; bei einem Zusammenstoss mit einem anderen ändert sich in sehr kurzer Zeit die Grösse und die Richtung seiner Bewegung.

§ 2.

Die Erscheinungen, die beobachtet werden können, hängen nicht ab von der Bewegung eines einzelnen Moleküls, sondern nur von gewissen *Mittelwerthen;* solche Mittelwerthe werden wir daher aufzusuchen haben und unsere Betrachtungen werden eine gewisse Aehnlichkeit besitzen mit denen der Statistik, in der es sich auch immer um Mittelwerthe handelt, z. B. um die mittlere Lebensdauer der Menschen überhaupt oder gewisser Menschenklassen. In der Statistik ist oft die Rede von der *Wahrscheinlichkeit* eines Ereignisses; den Begriff der Wahrscheinlichkeit wollen wir auch hier einführen, theils um den Ausdruck zu kürzen, theils um das Verständniss zu erleichtern durch Anknüpfung an Vorstellungen, die, wenigstens theilweise, schon aus dem gewöhnlichen Leben bekannt sind. Im gewöhnlichen Leben spricht man von der grösseren oder geringeren Wahrscheinlichkeit eines Ereignisses, ohne diese durch eine Zahl anzugeben; in der exacten Wissenschaft ist eine Wahrscheinlichkeit immer eine Zahl, und zwar ein echter positiver Bruch, der um so mehr der Eins sich nähert, je näher die Wahrscheinlichkeit der Gewissheit kommt, und um so mehr der Null, je näher die Wahrscheinlichkeit der Un-

möglichkeit kommt. Man bezieht hier diesen Begriff stets auf eine grosse Zahl von vergleichbaren Fällen, in denen ein gewisses Ereigniss theils eingetreten, theils nicht eingetreten ist, und versteht unter der Wahrscheinlichkeit dieses Ereignisses die Zahl der Fälle, in denen es eingetreten ist, dividirt durch die Gesammtzahl der Fälle; je grösser dieser Bruch ist, um so sicherer kann man darauf rechnen, dass auch in der Zukunft unter gleich bleibenden Verhältnissen das betreffende Ereigniss eintreten wird. Dass dieser Bruch einer bestimmten Grenze sich nähert, je grösser man die Zahl der Fälle, die in Betracht gezogen werden, wählt, ist eine Voraussetzung, die erfüllt sein muss, wenn der Begriff der Wahrscheinlichkeit anwendbar sein soll, d. h. wenn die Erscheinungen, um die es sich handelt, so zu sagen, statistisch begreiflich oder darstellbar sein sollen.

Denken wir uns, um ein sehr gebräuchliches Beispiel anzuführen, einen *Spielwürfel*, mit dem eine sehr grosse Zahl von Malen geworfen wird. Ist der Würfel richtig, so wird jede von den sechs Zahlen nahe gleich oft oben zu liegen kommen; bei 600 Würfen wird jede Zahl nahe 100 mal, bei 6000 Würfen nahe 1000 mal geworfen werden. Wäre das nicht der Fall, käme z. B. die Eins erheblich häufiger oben zu liegen, als die anderen Zahlen, so würden wir sagen: der Würfel ist nicht richtig; wir würden etwa vermuthen, dass der Schwerpunkt von der mit Eins bezeichneten Seite weiter entfernt wäre, als von den übrigen, und dass die Eins deswegen vorzugsweise erschiene, weil der Schwerpunkt den tiefsten Ort einzunehmen bestrebt ist. Die Wahrscheinlichkeit, mit einem richtigen Würfel eine gewisse Zahl zu werfen, ist also gleich $\frac{1}{6}$.

§ 3.

Es sind hauptsächlich *zwei* Sätze, die bei der Wahrscheinlichkeitsrechnung fortwährend gebraucht werden. Der erste, der unmittelbar und ausschliesslich auf der Definition der Wahrscheinlichkeit beruht, lautet: Sind A und B zwei sich ausschliessende Ereignisse und α und β respective ihre Wahrscheinlichkeiten, so ist $\alpha + \beta$ die Wahrscheinlichkeit, dass A *oder* B eintritt. Die Wahrscheinlichkeit, mit einem Spielwürfel eine Eins *oder* eine Zwei zu werfen, ist also $\frac{1}{3}$.

Der zweite Satz bezieht sich auf das gleichzeitige Eintreten zweier *unabhängiger* Ereignisse und enthält die Definition für die *Unabhängigkeit* zweier Ereignisse. Er lautet: Sind A und B zwei von einander unabhängige Ereignisse, α und β ihre Wahrscheinlichkeiten, so ist $\alpha\beta$ die Wahrscheinlichkeit dafür, dass sie *zusammen* eintreffen. Es sei nämlich n die Gesammtzahl der zu betrachtenden Fälle; in αn

Fällen tritt dann A, in βn Fällen B ein; in jenen αn Fällen ist, wenn A und B von einander unabhängig genannt werden, B $\beta\alpha n$ mal eingetreten; es ist also A und B zusammen $\alpha\beta n$ mal eingetreten, und das spricht der Satz eben aus. Die Wahrscheinlichkeit, mit 2 Würfeln zwei Einsen zu werfen, ist $\frac{1}{36}$; bei 3600 Würfen wird das nahe 100 mal geschehen.

§ 4.

Wir wollen diese Betrachtungen noch etwas ausdehnen und dann eine Anwendung unserer Resultate auf den Gleichgewichtszustand eines einfachen Gases machen, auf welches keine äusseren Kräfte wirken.

Man denke sich N Spielwürfel, deren jeder (statt sechs) a Seiten hat. Die Wahrscheinlichkeit, mit einem derselben eine bestimmte seiner Zahlen, etwa 1, zu werfen, ist dann $\frac{1}{a}$. Die Wahrscheinlichkeit, bei einem Wurfe mit allen Würfeln *keine* 1 zu bekommen, ist*)

$$\left(1-\frac{1}{a}\right)^N. \qquad (1)$$

Die Wahrscheinlichkeit, mit einem bestimmten Würfel 1, mit allen anderen keine 1 zu bekommen, ist

$$\frac{1}{a}\left(1-\frac{1}{a}\right)^{N-1},$$

die Wahrscheinlichkeit, überhaupt eine 1 und nicht mehr zu erhalten, ist**)

$$N\frac{1}{a}\left(1-\frac{1}{a}\right)^{N-1}. \qquad (2)$$

Die Wahrscheinlichkeit, mit einem bestimmten Paare zwei 1, mit allen anderen nicht 1 zu werfen, ist

$$\left(\frac{1}{a}\right)^2\left(1-\frac{1}{a}\right)^{N-2};$$

also, da es

$$\frac{N\cdot(N-1)}{1\cdot 2}$$

Paare giebt, ist die Wahrscheinlichkeit, überhaupt zwei 1 und nicht mehr zu werfen,

---

*) Nach dem zweiten der oben angeführten Sätze, da die Wahrscheinlichkeit, mit einem einzigen Würfel keine Eins zu werfen, gleich $1-\frac{1}{a}$ ist. D. H.

**) Nach dem ersten der oben angeführten Sätze, da der erwartete Fall durch N sich ausschliessende Ereignisse (indem die Eins bei irgend einem der N Würfel erscheint) zu Stande kommen kann. Die folgenden Beispiele sind ganz analog behandelt. D. H.

$$\frac{N \cdot (N-1)}{1 \cdot 2} \left(\frac{1}{a}\right)^2 \left(1 - \frac{1}{a}\right)^{N-2} \quad \ldots \ldots \quad (3)$$

Offenbar ist ebenso die Wahrscheinlichkeit, überhaupt drei 1 und nicht mehr zu werfen,

$$\frac{N \cdot (N-1) \cdot (N-2)}{1 \cdot 2 \cdot 3} \left(\frac{1}{a}\right)^3 \left(1 - \frac{1}{a}\right)^{N-3}$$

u. s. f.

Die Wahrscheinlichkeit endlich, mit allen N Würfeln gleichzeitig 1 zu bekommen, ist*)

$$\left(\frac{1}{a}\right)^N \quad \ldots \ldots \ldots \quad (n+1)$$

Die Summe aller dieser Ausdrücke (1) bis $(n+1)$ ist, wie es sein muss, gleich

$$\left(\frac{1}{a} + 1 - \frac{1}{a}\right)^N = 1.$$

Diesen Ausdrücken kann auch eine andere Bedeutung gegeben werden; sie erlauben nämlich eine Anwendung auf die Frage, die uns beschäftigt.

Die Einheit des Volumens des Gases denken wir uns in a gleiche Theile getheilt und nehmen an, dass N Moleküle in der Volumeneinheit sich befinden und dass es für jedes gleich wahrscheinlich ist, in einem oder einem anderen der Theile zu liegen; jene Ausdrücke geben dann die Wahrscheinlichkeiten dafür an, dass in *einem* bestimmten der a Theile 0, 1, 2, 3 . ., N Moleküle enthalten sind.**) Dabei sollen N und a sehr gross sein; dann wird, wenn

$$a = \frac{N}{x}$$

gesetzt wird:

$$\lim_{N=\infty} \left(1 - \frac{1}{a}\right)^N = \lim_{N=\infty} \left(1 - \frac{x}{N}\right)^N = e^{-x} = e^{-\frac{N}{a}}.$$

Ebenso:

$$\lim_{N=\infty} \left(1 - \frac{1}{a}\right)^{N-1} = e^{-\frac{N}{a}} \quad \text{u. s. w.}$$

Wir wollen schliesslich a unendlich gross gegen N annehmen, nämlich $\frac{1}{a}$ gleich dem Volumenelement $d\tau$ setzen. Dann ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich in einem Volumenelement kein Molekül befindet, nach (1):

$$e^{-\frac{N}{a}} = 1;$$

*) Ergiebt sich sowohl direct, als auch durch die Fortsetzung der begonnenen Reihe. D. H.

**) Denn ein Wurf mit den Würfeln entspricht einer bestimmten Vertheilung der Moleküle, wenn man jedem Würfel ein bestimmtes Molekül und jeder Würfelseite einen bestimmten Volumentheil zuordnet. D. H.

die Wahrscheinlichkeit dafür, dass in ihm 1 Molekül sich befindet, nach (2):

$$\frac{N}{a} = N d\tau$$

(eine unendlich kleine Grösse). Die Wahrscheinlichkeit für die Anwesenheit zweier Moleküle nach (3):

$$\frac{1}{2}(N d\tau)^2$$

u. s. f.

Wir führen rechtwinklige Coordinaten ein und nennen x, y, z die Coordinaten eines Punktes des betrachteten Raumes; die Wahrscheinlichkeit, dass in einem Raume, dessen Dimensionen sämmtlich unendlich klein sind, ein Molekül sich befindet, ist dann

$$N\int dx\,dy\,dz,$$

das Integral ausgedehnt über diesen Raum.

§ 5.

Fassen wir nun die Geschwindigkeiten ins Auge, die die einzelnen Moleküle in demselben Zeitpunkte haben. ξ, η, ζ nennen wir die Componenten der Geschwindigkeit eines Moleküls und

$$\varphi(\xi, \eta, \zeta)\, d\xi\, d\eta\, d\zeta$$

die Wahrscheinlichkeit, dass bei einem Molekül die Componenten zwischen

$$\xi \text{ und } \xi + d\xi, \quad \eta \text{ und } \eta + d\eta, \quad \zeta \text{ und } \zeta + d\zeta$$

liegen. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass bei einem Molekül die Componenten in einem unendlich kleinen *Gebiet* von ξ, η, ζ liegen, ist dann

$$\varphi(\xi, \eta, \zeta)\int\int\int d\xi\, d\eta\, d\zeta,$$

das Integral über dieses Gebiet ausgedehnt. Wir können, um die Vorstellung zu erleichtern, ξ, η, ζ uns als die rechtwinkligen Coordinaten eines Punktes in Bezug auf die Achsen der x, y, z denken; das genannte Integral ist dann ein unendlich kleines Volumen.

Nimmt man das Gebiet der ξ, η, ζ jedesmal von $-\infty$ bis $+\infty$, so folgt als Wahrscheinlichkeit dafür, dass bei einem Molekül die Geschwindigkeitscomponenten in dem ganzen unendlich ausgedehnten Gebiet liegen, die identische Gleichung

$$\int\int\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\xi, \eta, \zeta)\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = 1.$$

Wir wollen nunmehr die Function φ aufstellen. Zuerst machen wir die Annahme, dass in Bezug auf die Vertheilung der Geschwindig-

keiten unter die Moleküle keine Richtung von einer anderen sich unterscheidet, und zeigen, was hieraus für die Function φ folgt. Wir führen ein zweites Coordinatensystem mit dem nämlichen Anfangspunkt ein und nennen ξ', η', ζ' die Coordinaten in diesem des Punktes, dessen Coordinaten in dem alten ξ, η, ζ sind; jene Grössen sind dann lineare homogene Functionen dieser, deren Coefficienten willkührlich sind und nur *die* Relationen erfüllen, in Folge deren

$$\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 = \xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2$$

ist. Dabei ist

$$\iiint d\xi\, d\eta\, d\zeta = \iiint d\xi' d\eta' d\zeta'.$$

Bezeichnet man durch $\varphi'(\xi', \eta', \zeta')$ die Function, in die $\varphi(\xi, \eta, \zeta)$ durch Einführung von ξ', η', ζ' übergeht, so ist ferner

$$\varphi(\xi, \eta, \zeta) = \varphi'(\xi', \eta', \zeta').$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass ξ, η, ζ in dem für diese Grössen angenommenen Gebiete liegen, ist gleich der Wahrscheinlichkeit, dass ξ', η', ζ' in dem entsprechenden Gebiete sich befinden. Die letztere st daher (wie die erstere) gleich

$$\varphi'(\xi', \eta', \zeta')\iiint d\xi' d\eta' d\zeta'.$$

Dieselbe ist aber auch gleich

$$\varphi(\xi', \eta', \zeta')\iiint d\xi' d\eta' d\zeta',$$

wenn alle Richtungen sich gleich verhalten, die Wahl des Coordinatensystem also gleichgültig für die Function φ ist. Hieraus folgt

$$\varphi(\xi', \eta', \zeta') = \varphi'(\xi', \eta', \zeta')$$

d. h.

$$= \varphi(\xi, \eta, \zeta),$$

falls

$$\xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2.$$

Es ist hiernach

$$\varphi(\xi, \eta, \zeta) = f(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2),$$

wo f eine unbekannte Function *eines* Arguments bedeutet, die nach S. 139 der Bedingung genügt:

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} f(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) \cdot d\xi\, d\eta\, d\zeta = 1.$$

§ 6.

Zur Auffindung der Function f hat Maxwell zwei Wege angegeben. Der erste ist einfach, aber nicht streng. Doch führt er zu denselben Resultaten, wie der zweite, strengere. Wir geben in dieser Vorlesung noch den ersten Maxwell'schen Beweis. Maxwell betrachtet die Geschwindigkeiten parallel der x, y, z Achse und setzt

die Wahrscheinlichkeiten, dass die Geschwindigkeitscomponenten eines Moleküls bez. zwischen ξ und $\xi + d\xi$, η und $\eta + d\eta$, ζ und $d\zeta$ liegen, bez. gleich

$$F(\xi)\,d\xi$$
$$F(\eta)\,d\eta$$
$$F(\zeta)\,d\zeta.$$

Diese drei Wahrscheinlichkeiten sollen — und dies ist eine willkührliche Annahme — von einander *unabhängig* sein, also ist*)

$$\varphi(\xi,\ \eta,\ \zeta)\,d\xi\ d\eta\ d\zeta = F(\xi)\ F(\eta)\ F(\zeta)\,d\xi\ d\eta\ d\zeta,$$

oder

$$\varphi(\xi,\ \eta,\ \zeta) = F(\xi)\ F(\eta)\ F(\zeta),$$

also, wenn die vorhin gefundene Gleichung benutzt wird,

$$F(\xi)\ F(\eta)\ F(\zeta) = f(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2).$$

Wenn man auf beiden Seiten den Logarithmus nimmt und dann differentiirt, so folgt, falls

$$\xi\ d\xi + \eta\ d\eta + \zeta\ d\zeta = 0$$

gesetzt wird, die Gleichung

$$\frac{F'(\xi)}{F(\xi)}\,d\xi + \frac{F'(\eta)}{F(\eta)}\,d\eta + \frac{F'(\zeta)}{F(\zeta)}\,d\zeta = 0,$$

also

$$\frac{F'(\xi)}{F(\xi)} = -\frac{2\xi}{\alpha^2},$$
$$\frac{F'(\eta)}{F(\eta)} = -\frac{2\eta}{\alpha^2},$$
$$\frac{F'(\zeta)}{F(\zeta)} = -\frac{2\zeta}{\alpha^2},$$

wo α eine gewisse Constante bedeutet; d. h.

$$F(\xi) = C\,e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}},$$
$$F(\eta) = C\,e^{-\frac{\eta^2}{\alpha^2}},$$
$$F(\zeta) = C\,e^{-\frac{\zeta^2}{\alpha^2}},$$

also**)

$$f(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) = C^3\,e^{-\frac{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}{\alpha^2}}.$$

*) Nach dem S. 136 abgeleiteten Satze. D. H.

**) Ueber den Zusammenhang der Constanten C und α siehe unten S. 148. D. H.

Vierzehnte Vorlesung.

Gesetz der Geschwindigkeitsvertheilung von Maxwell. Zweiter Beweis. — Mathematischer Hülfssatz. — Wahrscheinlichkeit dafür, dass zwei Moleküle gleichzeitig in bestimmten Raum- und Geschwindigkeitsgebieten liegen. — Vorgänge beim Zusammenstoss. — Stationärer Zustand. — Wahrscheinlichkeit für eine bestimmte Grösse der Geschwindigkeit. — Mittelwerth der Quadrate der Geschwindigkeitscomponenten. — Verallgemeinerung für ein Gemisch beliebiger Gase. — Mittlere lebendige Kraft eines Moleküls. — Ausdrücke für die Dichtigkeit und für den Druck. — Berechnung der mittleren Geschwindigkeiten für einige Gase. — Kinetische Definition der Temperatur. — Gesetz von Avogadro.

§ 1.

Wir wollen nun die Function f auf dem anderen, strengeren Wege bestimmen; es ist das möglich, indem wir ausdrücken, dass der Zustand des Gases ein *stationärer* ist, dass nämlich f sich nicht mit der Zeit ändert durch die Collisionen der Moleküle.

Wir schicken folgende Bemerkungen in Betreff vielfacher Integrale voraus.

Es seien $x_1', x_2', \ldots x_n'$ unabhängige Functionen von $x_1, x_2, \ldots x_n$. Das Verhältniss der über unendlich kleine, entsprechende Gebiete ausgedehnten Integrale

$$\int dx_1' dx_2' dx_3' \ldots$$

und

$$\int dx_1 dx_2 dx_3 \ldots$$

ist dann

$$\pm \begin{vmatrix} \frac{\partial x_1'}{\partial x_1}, & \frac{\partial x_2'}{\partial x_1}, & \ldots \\ \frac{\partial x_1'}{\partial x_2}, & \frac{\partial x_2'}{\partial x_2}, & \ldots \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix} = R$$

wo *das* Vorzeichen zu wählen ist, bei dem R positiv wird, so dass

$$\int dx_1' \, dx_2' \ldots = R \int dx_1 dx_2 \cdots.$$

Gesetzt nun, es seien

$$x_1' - x_1 = \delta x_1$$
$$x_2' - x_2 = \delta x_2$$
$$\cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot$$

unendlich klein, so wird

$$R = 1 + \frac{\partial \delta x_1}{\partial x_1} + \frac{\partial \delta x_2}{\partial x_2} + \cdots$$

bei Vernachlässigung unendlich kleiner Grössen höherer Ordnung.

Es seien nun $x_1, x_2, \ldots x_n$ Functionen der n Variabeln a_1, $a_2, \ldots a_n$ und der $(n+1)^{\text{ten}}$ Variabeln t; es seien ferner $x_1', x_2', \ldots x_n'$ die Werthe, die $x_1, x_2, \ldots x_n$ annehmen, wenn darin für t $t + dt$ gesetzt wird; weiter sei

$$\int dx_1 \, dx_2 \cdots = \Delta \int da_1 \, da_2 \ldots,$$
$$\int dx_1' \, dx_2' \cdots = \Delta' \int da_1 \, da_2 \ldots,$$

also

$$\Delta = \pm \begin{vmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial a_1} & \frac{\partial x_2}{\partial a_1} & \cdots \\ \frac{\partial x_1}{\partial a_2} & \frac{\partial x_2}{\partial a_2} & \cdots \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix}$$

$$\Delta' = \pm \begin{vmatrix} \frac{\partial x_1'}{\partial a_1} & \frac{\partial x_2'}{\partial a_1} & \cdots \\ \frac{\partial x_1'}{\partial a_2} & \frac{\partial x_2'}{\partial a_2} & \cdots \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix}$$

und

$$\Delta' = \Delta + \frac{\partial \Delta}{\partial t} dt.$$

Dabei wird (bei der oben gebrauchten Bezeichnung)

$$\frac{\Delta'}{\Delta} = R = 1 + \frac{\partial \delta x_1}{\partial x_1} + \frac{\partial \delta x_2}{\partial x_2} + \cdots$$

und

$$\delta x_1 = \frac{\partial x_1}{\partial t} dt,$$
$$\delta x_2 = \frac{\partial x_2}{\partial t} dt,$$
$$\cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot$$

Hieraus folgt

$$\frac{1}{\Delta} \frac{\partial \Delta}{\partial t} = \frac{\partial \left(\frac{\partial x_1}{\partial t} \right)}{\partial x_1} + \frac{\partial \left(\frac{\partial x_2}{\partial t} \right)}{\partial x_2} + \cdots$$

oder, wenn

$$\frac{\partial x_1}{\partial t} = u_1,$$
$$\frac{\partial x_2}{\partial t} = u_2,$$
$$\cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot$$

gesetzt wird:

$$\frac{1}{\varDelta}\frac{\partial \varDelta}{\partial t} = \frac{\partial u_1}{\partial x_1} + \frac{\partial u_2}{\partial x_2} + \cdots.$$

Wir haben also den folgenden Satz bewiesen:

Es seien $x_1, x_2, \ldots x_n$ unabhängige Functionen der n Variabeln $a_1, a_2, \ldots a_n$ und der $(n+1)^{\text{ten}}$ t, und es werde gesetzt*):

$$\varDelta = \begin{vmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial a_1}, & \frac{\partial x_2}{\partial a_1}, & \cdots \\ \frac{\partial x_1}{\partial a_2}, & \frac{\partial x_2}{\partial a_2}, & \cdots \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix}$$

eine Function von $a_1, a_2, \ldots t$. (Die Functionaldeterminante.) Ferner seien

$$u_1 = \frac{\partial x_1}{\partial t}, \quad u_2 = \frac{\partial x_2}{\partial t}, \ldots$$

dargestellt als Functionen von $x_1, x_2, \ldots t$; dann ist

$$\frac{1}{\varDelta}\frac{\partial \varDelta}{\partial t} = \frac{\partial u_1}{\partial x_1} + \frac{\partial u_2}{\partial x_2} + \cdots.$$

Diese sehr merkwürdige Gleichung, von der wir eine Anwendung zu machen haben werden und die zuerst in ihrer Allgemeinheit von Liouville**) abgeleitet ist, spielt in verschiedenen Theilen der Mechanik eine wichtige Rolle. Sie ist z. B. die Grundlage der Theorie des letzten Multiplikators von Jacobi. In dem Falle $n = 3$ kommt sie in der Hydrodynamik vor. Hier hat man sich x_1, x_2, x_3 als die rechtwinkligen Coordinaten zur Zeit t eines Flüssigkeitstheilchens zu denken, das durch die Werthe der drei Variabeln a_1, a_2, a_3 bestimmt ist; u_1, u_2, u_3 sind dann die Componenten der Geschwindigkeit zur Zeit t am Orte (x_1, x_2, x_3). Die räumliche Dilatation, die im Zeitelemente dt am Orte (x_1, x_2, x_3) hervorgerufen wird, ist dann gleich

$$\frac{1}{\varDelta}\frac{\partial \varDelta}{\partial t}\, dt \text{***)}$$

oder auch gleich

$$\left(\frac{\partial u_1}{\partial x_1} + \frac{\partial u_2}{\partial x_2} + \frac{\partial u_3}{\partial x_3}\right) dt;$$

man wendet den einen oder den anderen dieser beiden Ausdrücke an, je nachdem man die Lagrange'schen oder die Euler'schen hydrodynamischen Gleichungen aufstellen will. †)

§ 2.

Wir kehren nun zur Betrachtung unserer Gasmoleküle zurück. Nach dem zweiten Hauptsatze der Wahrscheinlichkeitsrechnung (S. 136) und bei der Bezeichnung, die wir eingeführt haben, ist die

---

*) Diesmal ohne Rücksicht auf das Vorzeichen. D. H.

**) Jacobi, Dynamik. p. 93.

***) Bei der Differentiation von $\varDelta$ nach t ist a_1, a_2, a_3 constant zu setzen. D. H.

†) Vgl. Kirchhoff, Mechanik, Fünfzehnte Vorlesung.

Wahrscheinlichkeit dafür, dass in dem Raumelement $dx\,dy\,dz$ ein Molekül sich befindet, dessen Geschwindigkeitscomponenten zwischen ξ und $\xi + d\xi$, η und $\eta + d\eta$, ζ und $\zeta + d\zeta$ liegen,

$$Nf(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)\, dx\, dy\, dz\, d\xi\, d\eta\, d\zeta$$

und die Wahrscheinlichkeit dafür, dafs *zwei* Moleküle, deren Geschwindigkeitscomponenten zwischen ξ_1 und $\xi_1 + d\xi_1$, η_1 und $\eta_1 + d\eta_1$, ζ_1 und $\zeta_1 + d\zeta_1$ und zwischen ξ_2 und $\xi_2 + d\xi_2$, η_2 und $\eta_2 + d\eta_2$, ζ_2 und $\zeta_2 + d\zeta_2$ liegen, in den Raumelementen $dx_1\, dy_1\, dz_1$ und $dx_2\, dy_2\, dz_2$ sich befinden, deren Entfernung gross ist gegen den Radius der Wirkungssphäre der Molekularkräfte, gleich

$$N^2 f(\xi_1^2+\eta_1^2+\zeta_1^2) f(\xi_2^2+\eta_2^2+\zeta_2^2)\, dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1 d\xi_2 d\eta_2 d\zeta_2.$$

Wir stellen uns ein unendlich kleines Gebiet G der 12 Variabeln $x_1, y_1, z_1, \xi_1, \eta_1, \zeta_1, x_2, y_2, z_2, \xi_2, \eta_2, \zeta_2$ vor, dessen Grenze bestimmt ist durch eine geeignete Gleichung zwischen ihnen; wir nennen W die Wahrscheinlichkeit dafür, dass es zwei diesem Gebiete entsprechende Moleküle giebt; dann ist nach dem ersten Hauptsatze der Wahrscheinlichkeitsrechnung (S. 136)

$$W = N^2 f(\xi_1^2+\eta_1^2+\zeta_1^2) f(\xi_2^2+\eta_2^2+\zeta_2^2) \int dx_1 dy_1 dz_1\, dx_2 dy_2 dz_2\, d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1\, d\xi_2 d\eta_2 d\zeta_2,$$

die Integration über das Gebiet G erstreckt.

Für den Abstand der Punkte (x_1, y_1, z_1) und (x_2, y_2, z_2) haben wir bereits eine untere Grenze festgesetzt: er sollte unendlich gross sein gegen den Radius der Wirkungssphäre der Molekularkräfte; wir setzen nun auch eine obere Grenze fest: die beiden Punkte sollen nämlich in einem Raume liegen, der so klein ist, dass die Wahrscheinlichkeit dafür, dass in ihm neben jenen zwei Molekülen noch ein drittes sich befindet, unendlich klein gegen W ist. Wir wollen nun die Bewegung der beiden Moleküle, deren Existenz die Wahrscheinlichkeit W hat, während eines Zeitraums verfolgen, der so klein ist, dass die Wahrscheinlichkeit dafür gleich Null gesetzt werden kann, dass ein drittes Molekül in den eben genannten Raum eintritt, aber doch so gross, dass während desselben eine Collision der beiden Moleküle stattgefunden haben kann. Während dieses Zeitraumes können *nur* die Kräfte, die die beiden Moleküle aufeinander ausüben, wenn sie einander hinreichend nahe gekommen sind, ihre Bewegungen modificiren; *nur* diese Kräfte haben wir also zu berücksichtigen. Den Augenblick, auf den die eingeführten Zeichen sich beziehen, wollen wir als den Anfangspunkt der Zeit bezeichnen, und

$$x_1',\ y_1',\ z_1',\quad x_2',\ y_2',\ z_2',\quad \xi_1',\ \eta_1',\ \zeta_1',\quad \xi_2',\ \eta_2',\ \zeta_2'$$

die Coordinaten und Geschwindigkeitscomponenten der beiden Moleküle zur Zeit t nennen. Für diese 12 Variabeln haben wir dann die Differentialgleichungen

$$\frac{\partial x_1'}{\partial t} = \xi_1', \qquad \frac{\partial x_2'}{\partial t} = \xi_2'$$
$$\frac{\partial y_1'}{\partial t} = \eta_1', \qquad \frac{\partial y_2'}{\partial t} = \eta_2'$$
$$\frac{\partial z_1'}{\partial t} = \zeta_1', \qquad \frac{\partial z_2'}{\partial t} = \zeta_2'$$
$$\frac{\partial \xi_1'}{\partial t} = \frac{\partial V}{\partial x_1'}, \qquad \frac{\partial \xi_2'}{\partial t} = \frac{\partial V}{\partial x_2'}$$
$$\frac{\partial \eta_1'}{\partial t} = \frac{\partial V}{\partial y_1'}, \qquad \frac{\partial \eta_2'}{\partial t} = \frac{\partial V}{\partial y_2'}$$
$$\frac{\partial \zeta_1'}{\partial t} = \frac{\partial V}{\partial z_1'}, \qquad \frac{\partial \zeta_2'}{\partial t} = \frac{\partial V}{\partial z_2'}$$

und die Bedingung, dass sie für $t = 0$ den entsprechenden ungestrichenen Buchstaben gleich werden; hier bedeutet V das Potential der beschleunigenden*) Kräfte, mit denen die beiden Moleküle auf einander wirken, dessen Existenz wir annehmen und von dem wir weiter annehmen wollen, dass es verschwindet, wenn die Entfernung der beiden Moleküle sehr gross gegen den Radius der Wirkungssphäre der Molekularkräfte ist.

Kennt man V, so sind hierdurch die gestrichenen Grössen durch die ungestrichenen und t vollständig bestimmt.

§ 3.

Dem Gebiete G entspricht ein gewisses Gebiet der x_1', x_2', ..., das wir G' nennen wollen; wenn zur Zeit $t = 0$ zwei Moleküle vorhanden sind, die dem Gebiete G angehören, so *müssen* zur Zeit t**) zwei dem Gebiete G' angehörige Moleküle vorhanden sein. Es ist der oben für W aufgestellte Ausdruck daher auch gleich der Wahrscheinlichkeit dafür, dass zur Zeit t zwei dem Gebiete G' angehörige Moleküle vorhanden sind. Wir wollen diesen Ausdruck dadurch umgestalten, dass wir in ihn statt der ungestrichenen Zeichen die gestrichenen einführen. Wir benutzen hierbei zunächst, dass, wie aus den Differentialgleichungen folgt, (nach dem Satze von der lebendigen Kraft)

$$\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2 = \xi_1'^2 + \eta_1'^2 + \zeta_1'^2 + Q'$$
$$\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2 = \xi_2'^2 + \eta_2'^2 + \zeta_2'^2 - Q'$$

gesetzt werden kann, wo Q' eine gewisse Function der 12 Grössen x_1', x_2', ... und t bedeutet; wir nennen ferner Δ' die Functionaldeterminante der 12 gestrichenen Grössen nach den ungestrichenen, als Function der ersteren dargestellt; dann erhalten wir

$$W = N^2 f(\xi_1'^2 + \eta_1'^2 + \zeta_1'^2 + Q') f(\xi_2'^2 + \eta_2'^2 + \zeta_2'^2 - Q') \frac{1}{\Delta'} \cdot$$
$$\int dx_1' \, dy_1' \, dz_1' \, dx_2' \, dy_2' \, dz_2' \, d\xi_1' \, d\eta_1' \, d\zeta_1' \, d\xi_2' \, d\eta_2' \, d\zeta_2'.$$

*) Siehe Kirchhoff, Mechanik, S. 5.

**) nach Beendigung des Zusammenstosses. D. H.

Hier kommen *nur* die gestrichenen Gröfsen vor und die Integration ist über das Gebiet G' auszudehnen. Der Ausdruck vereinfacht sich dadurch, dass dem vorausgeschickten Satze (S. 144) zufolge

$$\Delta' = 1$$

falls, was wir annehmen, das Potential V von den Geschwindigkeiten der Moleküle unabhängig ist. Es ist nämlich

in alter Bezeichnung	in jetziger Bezeichnung
$x_1, x_2, \ldots$	$x_1', y_1', z_1', \xi_1', \eta_1', \zeta_1', x_2', y_2', z_2', \xi_2', \eta_2', \zeta_2'$
$a_1, a_2, \ldots$	$x_1, y_1, z_1, \xi_1, \eta_1, \zeta_1, x_2, y_2, z_2, \xi_2, \eta_2, \zeta_2$

und in Folge der Differentialgleichungen

$u_1, u_2, \ldots$	$\xi_1', \eta_1', \zeta_1', \frac{\partial V}{\partial x_1'}, \frac{\partial V}{\partial y_1'}, \frac{\partial V}{\partial z_1'}, \xi_2', \eta_2', \zeta_2', \frac{\partial V}{\partial x_2'}, \frac{\partial V}{\partial y_2'}, \frac{\partial V}{\partial z_2'}$
Δ	Δ'

Wir haben daher unter der genannten Voraussetzung bezüglich des Potentials:

$$\frac{\partial u_1}{\partial x_1} + \frac{\partial u_2}{\partial x_2} + \cdots = 0^{*}),$$

d. h. nach dem genannten Satze:

$$\frac{\partial \Delta'}{\partial t} = 0;$$

nun ist aber für $t = 0$, wo $x_1' = x_1$, $\xi_1' = \xi_1 \ldots$,

$$\Delta' = 1,$$

also für jeden Werth von t

$$\Delta' = 1.$$

Das Gebiet G' kann beliebig gewählt werden; wir machen es gleich dem früher G genannten Gebiete und ändern die Bezeichnung dadurch, dass wir die Striche fortlassen, wobei dann Q eine gewisse Function der 12 Grössen $x_1, x_2, \ldots$ und t wird. Dann finden wir die Wahrscheinlichkeit dafür, dass *zur Zeit t* zwei Moleküle, die dem Gebiete G angehören, vorhanden sind, gleich

$$N^2 f(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2 + Q)\, f(\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2 - Q) \cdot$$
$$\int dx_1\, dy_1\, dz_1\, dx_2\, dy_2\, dz_2\, d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1\, d\xi_2\, d\eta_2\, d\zeta_2,$$

während die Wahrscheinlichkeit, dass *zur Zeit* $t = 0$ zwei ebensolche Moleküle existiren, gleich

$$N^2 f(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2)\, f(\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2) \cdot$$
$$\int dx_1\, dy_1\, dz_1\, dx_2\, dy_2\, dz_2\, d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1\, d\xi_2\, d\eta_2\, d\zeta_2 \quad .$$

*) Alle Glieder der Summe verschwinden einzeln. So ist $\frac{\partial \xi_1'}{\partial x_1'} = 0$, weil ξ_1' selber zu den unabhängigen Variabeln gehört. D. H.

war. Sind diese beiden Ausdrücke einander gleich, so ist der Zustand des Gases ein stationärer; setzt man

$$\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2 = u_1,$$
$$\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2 = u_2,$$

so muss also sein:

$$f(u_1 + Q)\, f(u_2 - Q) = f(u_1)\, f(u_2).$$

Hier können u_1, u_2, Q beliebig gewählt werden, da Q ausser den Grössen ξ, η, ζ abhängt von t und den Grössen x, y, z. Die Gleichung erfordert daher (durch Logarithmiren und Differentiiren nach Q)

$$\frac{\partial \log f(u_1 + Q)}{\partial Q} + \frac{\partial \log f(u_2 - Q)}{\partial Q} = 0$$

oder, wenn gesetzt wird:

$$u_1 + Q = v_1, \qquad u_2 - Q = v_2,$$
$$\frac{d \log f(v_1)}{d v_1} = \frac{d \log f(v_2)}{d v_2},$$

also constant, d. h.

$$\frac{d^2 \log f(v)}{d v^2} = 0.$$

Hieraus folgt

$$\log f(v) = -\frac{1}{\alpha^2} v + \beta,$$

$$f(v) = A e^{-\frac{v}{\alpha^2}},$$

wo A und α zwei Constanten sind. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Geschwindigkeitcomponenten eines Moleküls in den Intervallen ξ und $\xi + d\xi$, η und $\eta + d\eta$, ζ und $\zeta + d\zeta$ liegen, ist also

$$A e^{-\frac{1}{\alpha^2}(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} d\xi\, d\eta\, d\zeta,$$

derselbe Ausdruck, den wir früher (S. 141) gefunden hatten.

§ 4.

Von den beiden Constanten A und α lässt sich die eine durch die andere ausdrücken, da nach der ursprünglichen Definition von f (S. 140)

$$\int\!\!\int\!\!\int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = 1$$

sein muss; das ergiebt

$$\frac{1}{A} = \int\!\!\int\!\!\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{\alpha^2}(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} d\xi\, d\eta\, d\zeta$$

$$= \alpha^3 \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx \right)^3.$$

Das hier vorkommende Integral ist leicht zu finden. Es ist nämlich

$$\int\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x^2+y^2)} dx\, dy$$

einerseits gleich

$$\left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx\right)^2,$$

andrerseits gleich

$$2\pi \int_0^{\infty} e^{-r^2} r\, dr = \pi,$$

also

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi},$$

mithin

$$A = \frac{1}{\pi^{\frac{3}{2}} \alpha^3}$$

und

$$f(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) = \frac{1}{\pi^{\frac{3}{2}} \alpha^3} e^{-\frac{1}{\alpha^2}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)},$$

also die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Geschwindigkeitscomponenten eines Moleküls in den Intervallen ξ und $\xi + d\xi$, η und $\eta + d\eta$, ζ und $\zeta + d\zeta$ liegen, ist

$$\frac{1}{\pi^{\frac{3}{2}} \alpha^3} e^{-\frac{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}{\alpha^2}} d\xi\, d\eta\, d\zeta.$$

Die *Zahl* der Moleküle in der Volumeneinheit, die eine solche Geschwindigkeit besitzen, ist gleich N mal diesem Ausdruck, wenn N die Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit überhaupt ist.

Die Wahrscheinlichkeit, dass die Geschwindigkeitscomponenten in irgend einem endlichen Gebiete von ξ, η, ζ liegen, ist das Integral hiervon, über dieses Gebiet ausgedehnt.

§ 5.

Es ist von Interesse, noch eine Umformung des Maxwell'schen Gesetzes vorzunehmen. Setzen wir

$$v = +\sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}$$

und suchen die Wahrscheinlichkeit dafür, dass v zwischen Null und einem beliebig gewählten Werthe liege, einerlei, welches die Richtung der Bewegung sei. Um das Integral zu finden, welches diese Wahrscheinlichkeit darstellt, können wir uns auf ein schon benutztes Bild (S. 139) stützen; setzen wir etwa

$$\xi = v \cos \vartheta$$
$$\eta = v \sin \vartheta \cos \omega$$
$$\zeta = v \sin \vartheta \sin \omega,$$

so wird jene Wahrscheinlichkeit gleich

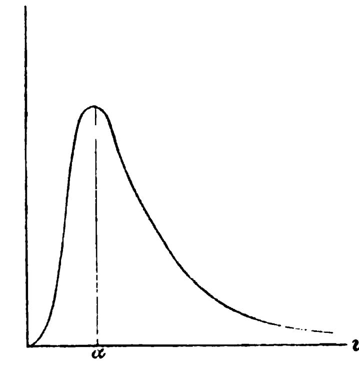
$$\frac{1}{\pi^{\frac{3}{2}} \alpha^3} \int \int \int e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} v^2 \, dv \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\omega$$
$$= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\alpha^3} \int_0^v e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} v^2 \, dv;$$

daher die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ liegt, gleich

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\alpha^3} v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv.$$

Eine Curve, deren Ordinate der Factor von dv ist, während die Abscisse v ist, hat ungefähr die nebengezeichnete Gestalt; die Ordinate ist 0 für $v = 0$ und $v = \infty$ und hat dazwischen ein Maximum. Der diesem Maximum entsprechende Werth von v ist bestimmt durch

Fig. 13.



$$\frac{d}{d(v^2)} \left(v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} \right) = 0,$$

d. h.

$$e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} \left(1 - \frac{v^2}{\alpha^2} \right) = 0,$$

also

$$v = \alpha.$$

Geschwindigkeiten, die nahezu gleich α sind, sind wahrscheinlicher, d. h. kommen häufiger vor als alle anderen.

Wir wollen noch den Mittelwerth von v^2, den wir mit $\overline{v^2}$ bezeichnen, durch α ausdrücken. Er ist*)

$$\overline{v^2} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\alpha^3} \int_0^\infty v^4 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv$$
$$= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \alpha^2 \int_0^\infty v^4 e^{-v^2} dv.$$

*) Der gesuchte Mittelwerth ist die Summe aller Geschwindigkeitsquadrate, dividirt durch die Gesammtzahl der Moleküle; man findet ihn, indem man zunächst die innerhalb eines unendlich kleinen Gebietes gelegenen Geschwindigkeitsquadrate zu ihrem Mittelwerth zusammenfasst und diesen Werth mit der Wahrscheinlichkeit dieses Geschwindigkeitsgebietes (d. h. dem Verhältniss der in das Gebiet fallenden Moleküle zur Gesammtzahl der Moleküle) multiplicirt, und hierauf die Summe nimmt. D. H.

Nun ist aber

$$\int v^{n+2} e^{-v^2} dv = -\frac{1}{2}\int v^{n+1} d(e^{-v^2})$$

$$= -\frac{1}{2} v^{n+1} e^{-v^2} + \frac{n+1}{2}\int v^n e^{-v^2} dv,$$

$$\int_0^\infty v^{n+2} e^{-v^2} dv = \frac{n+1}{2}\int_0^\infty v^n e^{-v^2} dv,$$

wenn

$$n + 1 > 0.$$

Folglich, durch successive Berechnung (vgl. S. 149):

$$\int_0^\infty v^4 e^{-v^2} dv = \frac{3}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{\sqrt{\pi}}{2},$$

mithin

$$\overline{v^2} = \frac{3}{2}\,\alpha^2.$$

§ 6.

Die durchgeführten Betrachtungen lassen sich leicht so verallgemeinern, dass sie für ein Gemisch von beliebig vielen Gasen gelten, deren Moleküle verschiedenartig sind. Sie gelten ungeändert für die Moleküle eines jeden Bestandtheiles. Beziehen wir den Index 1 auf einen Bestandtheil, so ist, wie oben (S. 149):

$$f_1(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2) = \frac{1}{\pi^{\frac{3}{2}}\alpha_1^3}\, e^{-\frac{1}{\alpha_1^2}(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2)}.$$

Für einen zweiten Bestandtheil ist:

$$f_2(\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2) = \frac{1}{\pi^{\frac{3}{2}}\alpha_2^3}\, e^{-\frac{1}{\alpha_2^2}(\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2)}.$$

Zwischen α_1 und α_2 aber besteht eine Beziehung, die man findet, wenn man die Stösse zwischen einem Moleküle der ersten Art und einem der zweiten Art untersucht. Für diese gelten die früheren Betrachtungen mit einer gewissen Modification. Sind m_1 und m_2 die Massen der Moleküle, so ist nämlich hier, statt wie auf S. 146, nach dem Satze der lebendigen Kraft:

$$\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2 = \xi_1'^2 + \eta_1'^2 + \zeta_1'^2 + \frac{Q'}{m_1},$$

$$\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2 = \xi_2'^2 + \eta_2'^2 + \zeta_2'^2 - \frac{Q'}{m_2}$$

und daher (vgl. S. 148)

$$f_1\left(u_1 + \frac{Q}{m_1}\right) f_2\left(u_2 - \frac{Q}{m_2}\right) = f_1(u_1)\, f_2(u_2),$$

woraus auf entsprechendem Wege:

$$\frac{1}{m_1}\frac{d\log f_1(v_1)}{dv_1} = \frac{1}{m_2}\frac{d\log f_2(v_2)}{dv_2} = \text{const.}$$

oder

$$m_1\alpha_1^2 = m_2\alpha_2^2$$

folgt; da nun $\frac{3}{2}\alpha^2$ das mittlere Geschwindigkeitsquadrat darstellt, so ist mithin die *mittlere lebendige Kraft eines Moleküls* bei allen Bestandteilen dieselbe.

§ 7.

Wir wollen nun zusehen, wie die wahrnehmbaren Eigenschaften des Gases, welches unser System von Molekülen bilden soll, nämlich Dichtigkeit, Druck und Temperatur, mit den Grössen, die wir eingeführt haben, zusammenhängen.

Die *Dichtigkeit*, μ, ist die Masse in der Volumeneinheit; ist N die Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit, m die Masse des einzelnen Moleküls, so ist also

$$\mu = Nm.$$

Sind verschiedenartige Moleküle vorhanden, so ist

$$\mu = N_1 m_1 + N_2 m_2 + \cdots$$

oder auch:

$$\mu = N\overline{m}.$$

Um einen Ausdruck für den *Druck*, p, zu finden, denken wir uns das Gas in ein Gefäss eingeschlossen; ein Theil seiner Wand sei die Ebene $x=0$, die positive x Achse gehe in das Gas hinein; es handelt sich darum, die Kraft zu finden, die hier auf die Einheit der Fläche von den Molekülen ausgeübt wird. Die Beschaffenheit des Gases in unmittelbarer Nähe der Wand ist dieselbe, wie in grösserer Entfernung; auch hier sind die Geschwindigkeiten gleich auf die verschiedenen Richtungen vertheilt; gewisse Moleküle bewegen sich auf die Wand hin, ebenso viele von der Wand fort. Die letzteren sind von der Wand zurückgeworfen. Es müssen *Kräfte* von der Wand auf die Moleküle ausgeübt werden, die das bewirken. Das Gesetz dieser Kräfte können wir unbestimmt lassen, nur *das* nehmen wir an, dass sie allein in äusserst kleiner Entfernung thätig sind und dem Principe von der Gleichheit der Wirkung und Gegenwirkung entsprechen. Diesem Principe zufolge ist die Kraft, die die Moleküle auf die Wand ausüben, der Kraft gleich, die die Wand auf die Moleküle ausübt, und diese ist zu ermitteln aus der Veränderung der Bewegung der Moleküle, die die Wand bei dem Zurückwerfen hervorbringt. Fassen wir ein Molekül in der Nähe der Wand ins Auge, dessen Geschwindigkeit die x Componente $-\xi$ besitzt, wo $\xi > 0$. Dasselbe bewegt sich auf die Wand zu, tritt in den Bereich ihrer

Abstossung, wird von ihr zurückgeschleudert, und bewegt sich dann von der Wand fort. Nehmen wir, der Einfachheit wegen, die Wand als homogen an; dann wird die von ihr ausgehende Kraft immer die Richtung der x Achse haben; bezeichnen wir sie durch X. Es wird in Folge dessen die y Componente und die z Componente der Geschwindigkeit des Moleküles nicht geändert werden; die x Componente geht von $-\xi$ in $+\xi$ über und es ist daher*)

$$2m\xi = \int X\,dt,$$

die Integration über die Zeit genommen, die das Molekül in der Wirkungssphäre der Wand verweilt, oder über eine längere Zeit, da $X = 0$ ist bei grösserer Entfernung des Moleküls. Es ist daher

$$\int_0^1 X\,dt = 2m\xi \qquad \text{oder} \qquad = 0,$$

je nachdem das gewählte Molekül in der Zeit von $t = 0$ bis $t = 1$ die Wand trifft oder nicht trifft.

Nach der vorausgeschickten Bemerkung ist nun

$$p = \sum X,$$

die Summe genommen über diejenigen Moleküle, die im betrachteten Augenblick in der Wirkungssphäre der gewählten Flächeneinheit der Wand liegen, also in unmittelbarer Nähe an dieser Flächeneinheit sich befinden. Aus dieser Gleichung bilden wir**)

$$p = \sum \int_0^1 X\,dt,$$

wo die Summe zu nehmen ist in Bezug auf alle Moleküle, welche die Flächeneinheit der Wand in der Zeit von $t = 0$ bis $t = 1$ treffen; oder

$$p = 2m \sum \xi$$

bei gleicher Bedeutung der Summe.

Fig. 14.

Nun suchen wir die Zahl dieser Moleküle. Wir fassen zuerst diejenigen ins Auge, denen gewisse Werthe von ξ, η, ζ zukommen; sie bewegen sich in *einer* Richtung mit unveränderter relativer Lage; von ihnen treffen unsere Flächeneinheit so viele, als in einem schiefwinkligen Parallelepipedon enthalten sind, dessen Grundfläche gleich 1, dessen Höhe gleich ξ ist; sind von dieser Art von Molekülen in der Volumeneinheit n vorhanden, so

---

*) $m\dfrac{d\xi}{dt} = X$. D. H.

**) Durch Multiplication mit dt und Integration von $t=0$ bis $t=1$. D. H.

ist diese Zahl $n\xi$; sie liefern also zu p den Beitrag

$$2mn\xi^2.$$

Nun sind *alle* Arten von Molekülen zu berücksichtigen, denen positive ξ zukommen. Ihre Anzahl in der Volumeneinheit ist $\frac{N}{2}$, da N die Zahl sämmtlicher Moleküle in der Volumeneinheit ist; und daher ist

$$p = mN\,\overline{\xi^2},$$

oder

$$= \mu\,\overline{\xi^2},$$

oder auch*)

$$= \frac{1}{3}\mu\,\overline{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} = \frac{1}{3}\mu\,\overline{v^2}.$$

Wir werden später sehen, dass dieser Ausdruck in gewissem Sinne auch als der *Druck* im *Innern* des Gases angesehen werden kann.

§ 8.

Aus der obigen Gleichung kann man einen gewissen Mittelwerth für die Geschwindigkeit eines Moleküls finden; derselbe ist:

$$\sqrt{\overline{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}} = \sqrt{\frac{3p}{\mu}} = \sqrt{3}\,x,$$

wo x der Newtonsche Werth für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles ist. Man erhält so bei 0^0 C. die mittlere Molekulargeschwindigkeit für

Wasserstoff	1840 m in 1 sec.
Stickstoff	490
Sauerstoff	460

Wir haben nun noch nach der *Temperatur* unseres Gases zu fragen. Wir wollen uns ein Gemisch von zwei Gasen, wie wir es betrachtet haben, denken. Wir wollen uns erlauben, von der Temperatur eines jeden Bestandtheiles zu reden, wie es vielfach geschieht, wiewohl die Berechtigung hierzu angezweifelt werden kann, da kein Weg denkbar ist, die Temperatur eines Bestandtheiles eines Gemisches zu messen. Dürfen wir von der Temperatur der Bestandtheile reden, so müssen wir sie für beide als gleich betrachten. Nun haben wir aber S. 152 gesehen, dass für die beiden Bestandtheile

$$\frac{m_1}{2}\,\overline{\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2} = \frac{m_2}{2}\,\overline{\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2};$$

wir schliessen daraus, dass zwei Gase dann gleiche Temperatur besitzen, wenn ihre Moleküle gleiche mittlere lebendige Kraft haben. Denken wir uns nun zwei getrennte Gase von gleicher Temperatur

---

*) Da $\overline{\xi^2} = \overline{\eta^2} = \overline{\zeta^2}$ und $\overline{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} = \overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2}$. D. H.

und gleichem Drucke, so haben wir wegen der Gleichheit der Drucke neben der letzten Gleichung die andere:

$$N_1 m_1 \overline{\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2} = N_2 m_2 \overline{\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2},$$

woraus folgt

$$N_1 = N_2,$$

d. i. das Avogadro'sche Gesetz. Es könnte nun die Temperatur T irgend eine Function von $\frac{m}{2}\overline{v^2}$ sein. Daraus aber, dass der Druck mit T proportional ist, folgt die Proportionalität der Temperatur T mit $\frac{m\overline{v^2}}{2}$.

Fünfzehnte Vorlesung.

Gas, das nicht in Ruhe ist. Theorie von Maxwell. — Mittelwerth irgend einer Function Q der Geschwindigkeitscomponenten in der Volumeneinheit und zeitliche Aenderung dieses Mittelwerthes durch Eintritt neuer Moleküle, durch Einwirkung äusserer Kräfte und durch Zusammenstösse. — Grundgleichung der Theorie. — Die Mittelwerthe der Geschwindigkeitscomponenten ergeben die scheinbare Bewegung des Gases. — Umformungen der Grundgleichung. — Specielle Werthe für die Function Q: ersten und zweiten Grades. — Allgemeine Gleichungen für die scheinbare Bewegung des Gases. — Geschwindigkeitsvertheilung im allgemeinen Fall. — Verhältniss der specifischen Wärmen $C_p : C_v = \frac{5}{3}$, gültig nur für punkt- oder kugelförmige Moleküle. — Beliebige Moleküle. Energie der fortschreitenden und der rotirenden Bewegung. — Moleküle rotationsförmig.

§ 1.

Wir wenden uns jetzt zur Betrachtung eines Gases, das nicht in Ruhe ist, und folgen dabei der Maxwell'schen Darstellung.*)

Wir denken uns in dem Gase ein rechtwinkliges Parallelepipedon, bei dem zwei diametral gegenüber liegende Ecken die Coordinaten x, y, z und $x + dx, y + dy, z + dz$ haben. dx, dy, dz sollen unendlich klein gegen wahrnehmbare Längen, aber doch noch so gross sein, dass unendlich viele Moleküle in dem Parallelepipedon sich befinden; die Zahl derselben sei in irgend einem Augenblicke:

$$N\, dx\, dy\, dz.^{**})$$

Ist wieder m die Masse eines Moleküls, so ist:

$$Nm = \mu$$

gleich der *Dichtigkeit* des Gases im Punkte x, y, z. Die Zahl der Moleküle in $dx\, dy\, dz$, deren Geschwindigkeitscomponenten zwischen ξ_1 und $\xi_1 + d\xi_1$, η_1 und $\eta_1 + d\eta_1$, ζ_1 und $\zeta_1 + d\zeta_1$ liegen, sei gleich

$$dx\, dy\, dz\, f(\xi_1, \eta_1, \zeta_1)\, d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1,$$

so dass

---

*) Maxwell, Phil. Mag. *35*, p. 129, p. 185, 1868.

**) wobei N von x, y, z und von der Zeit abhängt. D. H.

$$\iiint\limits_{-\infty}^{+\infty} f(\xi_1, \eta_1, \zeta_1)\, d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1 = N.$$

Es sei ferner Q irgend eine Function von ξ_1, η_1, ζ_1 und $\overline{Q}$ der Mittelwerth aller Werthe von Q für die Moleküle in dem gedachten Parallelepipedon, d. h.

$$\overline{Q} N\, dx\, dy\, dz = dx\, dy\, dz \iiint\limits_{-\infty}^{+\infty} f(\xi_1, \eta_1, \zeta_1)\, d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1\, Q$$

oder:

$$N\overline{Q} = \iiint\limits_{-\infty}^{+\infty} Q\, f(\xi_1, \eta_1, \zeta_1)\, d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1.$$

Wir wollen die Aenderung untersuchen, die dieses Integral erleidet in einer Zeit dt, die gegen wahrnehmbare Zeiträume unendlich klein ist. Diese Aenderung bezeichnen wir durch

$$\frac{\partial(N\overline{Q})}{\partial t}\, dt.$$

Es setzt sich diese aus drei Theilen zusammen. Der erste rührt davon her, dass in der Zeit dt gewisse Moleküle in das Parallelepipedon eintreten und andere, denen andere Werthe von Q entsprechen, austreten. Der zweite rührt her von äusseren Kräften, wie die Schwere, die auf die Moleküle wirken und ihre Geschwindigkeiten ändern; der dritte von den Zusammenstössen je zweier Moleküle in dem Parallelepipedon.

Um den ersten Theil zu berechnen, fassen wir zunächst die Moleküle ins Auge, deren Geschwindigkeitscomponenten zwischen ξ_1 und $\xi_1 + d\xi_1$, η_1 und $\eta_1 + d\eta_1$, ζ_1 und $\zeta_1 + d\zeta_1$ liegen; diese bewegen sich so, dass ihre relative Lage nicht geändert wird; durch die Seite $dy\, dz$ des Parallelepipedons, welche den Eckpunkt x, y, z enthält, treten von ihnen in der Zeit dt so viele, als in einer an dieser Seite anliegenden Schicht sich befinden, deren Dicke $\xi_1\, dt$ ist; die Zahl dieser ist

$$dy\, dz\, \xi_1\, dt\, f(\xi_1, \eta_1, \zeta_1)\, d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1.$$

Dadurch erleidet der Wert von $N\overline{Q}\, dx\, dy\, dz$ den Zuwachs

$$dy\, dz\, \xi_1\, dt\, f(\xi_1, \eta_1, \zeta_1)\, d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1\, Q.$$

Wenn man nun über ξ_1, η_1, ζ_1 von $-\infty$ bis $+\infty$ integrirt, so erhält man, da

$$\iiint\limits_{-\infty}^{+\infty} f(\xi_1, \eta_1, \zeta_1)\, \xi_1\, Q\, d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1 = N\, \overline{\xi_1 Q},$$

für jenen Zuwachs den Ausdruck*)

$$dy\ dz\ dt\ N\ \overline{\xi_1 Q}.$$

Setzt man in diesem Ausdruck $x + dx$ für x und giebt ihm das entgegengesetzte Vorzeichen, so erhält man den Zuwachs, den $N\overline{Q}\,dx\,dy\,dz$ in der Zeit dt in Folge davon erleidet, dass Moleküle der betrachteten Art durch *die* Fläche $dy\ dz$ treten, die den Punkt $x + dx$, y, z enthält; die Summe dieser beiden Zuwachse ist, wenn wieder über ξ_1, η_1, ζ_1 von $-\infty$ bis $+\infty$ integrirt ist, gleich

$$-dx\ dy\ dz\ dt\ \frac{\partial(N\,\overline{\xi_1 Q})}{\partial x}.$$

Die Summe dieses Ausdrucks und der beiden anderen, die sich auf die Richtungen der y und z Achse beziehen, ist

$$-dx\ dy\ dz\ dt\left(\frac{\partial(N\,\overline{\xi_1 Q})}{\partial x} + \frac{\partial(N\,\overline{\eta_1 Q})}{\partial y} + \frac{\partial(N\,\overline{\zeta_1 Q})}{\partial z}\right).$$

Es ist dies der gesammte Zuwachs, den

$$N\overline{Q}\ dx\ dy\ dz$$

in der Zeit dt in Folge davon erleidet, dass Moleküle in das Parallelepipedon $dx\ dy\ dz$ eintreten und andere austreten.

Wir suchen nun zweitens die Aenderung, die $N\overline{Q}$ in Folge der äusseren Kräfte erfährt. Es seien X, Y, Z die Componenten der beschleunigenden Kraft, die auf ein Molekül, das am Orte (x, y, z) sich befindet, wirkt; in der Zeit dt verwandeln sich dann ξ_1, η_1, ζ_1 in $\xi_1 + X\,dt$, $\eta_1 + Y\,dt$, $\zeta_1 + Z\,dt$; es nimmt also Q um

$$dt\left(X\frac{\partial Q}{\partial \xi_1} + Y\frac{\partial Q}{\partial \eta_1} + Z\frac{\partial Q}{\partial \zeta_1}\right)$$

zu, und $N\overline{Q}$ um

$$dt\ N\left(X\overline{\frac{\partial Q}{\partial \xi_1}} + Y\overline{\frac{\partial Q}{\partial \eta_1}} + Z\overline{\frac{\partial Q}{\partial \zeta_1}}\right).$$

Wir wollen endlich drittens die Vergrösserung, die $N\overline{Q}$ in der Zeit dt durch die Zusammenstösse der Moleküle erleidet, gleich

$$\frac{D(N\overline{Q})}{Dt}\,dt \quad \text{oder**) gleich} \quad N\frac{D\overline{Q}}{Dt}\,dt$$

setzen; dann haben wir also

$$\frac{\partial(N\overline{Q})}{\partial t} - N\frac{D\overline{Q}}{Dt} = -\left(\frac{\partial(N\,\overline{\xi_1 Q})}{\partial x} + \frac{\partial(N\,\overline{\eta_1 Q})}{\partial y} + \frac{\partial(N\,\overline{\zeta_1 Q})}{\partial z}\right)$$
$$+ N\left(X\overline{\frac{\partial Q}{\partial \xi_1}} + Y\overline{\frac{\partial Q}{\partial \eta_1}} + Z\overline{\frac{\partial Q}{\partial \zeta_1}}\right),$$

oder nach Multiplication mit m

---

*) Hierbei sind, wegen des Vorzeichens von ξ_1, sowohl die eintretenden als auch die austretenden Moleküle berücksichtigt. D. H.

**) Denn durch die Zusammenstösse wird N nicht geändert. D. H.

$$\frac{\partial(\mu \overline{Q})}{\partial t} - \mu \frac{D\overline{Q}}{Dt} = -\left(\frac{\partial(\mu \overline{\xi_1 Q})}{\partial x} + \frac{\partial(\mu \overline{\eta_1 Q})}{\partial y} + \frac{\partial(\mu \overline{\zeta_1 Q})}{\partial z}\right)$$
$$+ \mu\left(X \overline{\frac{\partial Q}{\partial \xi_1}} + Y \overline{\frac{\partial Q}{\partial \eta_1}} + Z \overline{\frac{\partial Q}{\partial \zeta_1}}\right).$$

§ 2.

Wir können die so gefundene Gleichung als die *Grundgleichung* der Theorie, die wir zu entwickeln haben, bezeichnen. Wir werden von ihr verschiedene Anwendungen machen, indem wir für Q verschiedene Functionen von ξ_1, η_1, ζ_1 setzen. Zuerst werden wir Q so wählen, dass $\frac{D\overline{Q}}{Dt}$ verschwindet. Das ist zunächst der Fall, wenn

$$Q = 1, \quad \text{d. h.} \quad \overline{Q} = 1$$

gesetzt wird. Dadurch erhalten wir

$$\frac{\partial \mu}{\partial t} = -\left(\frac{\partial(\mu \overline{\xi_1})}{\partial x} + \frac{\partial(\mu \overline{\eta_1})}{\partial y} + \frac{\partial(\mu \overline{\zeta_1})}{\partial z}\right).$$

Wir wollen nun die Mittelwerthe von ξ_1, η_1, ζ_1:

$$\overline{\xi_1} = u, \quad \overline{\eta_1} = v, \quad \overline{\zeta_1} = w,$$

setzen, so dass für

$$\xi_1 = u + \xi, \quad \eta_1 = v + \eta, \quad \zeta_1 = w + \zeta,$$
$$\overline{\xi} = 0, \quad \overline{\eta} = 0, \quad \overline{\zeta} = 0$$

wird.

Die Grössen u, v, w haben die folgende Eigenschaft: durch die Flächeneinheit, die senkrecht zu der x Achse ist, geht, wenn sie ruht, in der Zeiteinheit in der Richtung der x Achse die Masse μu; bewegt sie sich in der Richtung der x Achse mit der Geschwindigkeit u, so geht durch sie die Masse 0; d. h. gleich viele Moleküle gehen durch sie in den beiden entgegengesetzten Richtungen (da eben $\overline{\xi} = 0$ ist). Entsprechendes gilt von v und w. Denkt man sich mithin eine geschlossene Fläche, deren Punkte sich immer mit den Geschwindigkeitscomponenten u, v, w bewegen, so bleibt die Grösse der Masse innerhalb der Fläche, nämlich die Zahl der darin enthaltenen Moleküle, dieselbe; die Moleküle selbst sind aber *nicht* immer dieselben. In dem letzten Umstande liegt ein wesentlicher Unterschied zwischen der Molekularbewegung, die wir betrachten,

und der Bewegung einer continuirlichen Materie. Nennt man bei einer solchen u, v, w die Geschwindigkeitscomponenten eines materiellen Punktes und denkt man sich auch hier eine geschlossene Fläche, deren Punkte so sich bewegen, dass auch ihre Geschwindigkeitscomponenten u, v, w sind, so bleibt nicht allein die *Grösse* der durch die Fläche begrenzten Masse, sondern auch diese Masse *selbst* dieselbe. Vergleicht man die Molekularbewegung mit der Bewegung einer continuirlichen Materie, so hat man *die Mittel* von ξ_1, η_1, ζ_1 bei jener als entsprechend den *Geschwindigkeitscomponenten* bei dieser zu betrachten. Die Gleichung, die wir abgeleitet haben:

$$\frac{\partial \mu}{\partial t} = -\left(\frac{\partial(\mu u)}{\partial x} + \frac{\partial(\mu v)}{\partial y} + \frac{\partial(\mu w)}{\partial z}\right),$$

ist auch die sogenannte Gleichung der Continuität, wenn man unter u, v, w die Geschwindigkeitscomponenten bei einer Bewegung einer continuirlichen Materie versteht.

§ 3.

In unsere allgemeine Grundgleichung wollen wir auch

$$\xi_1 = u + \xi$$
$$\eta_1 = v + \eta$$
$$\zeta_1 = w + \zeta$$

gesetzt denken; dabei wird

$$\overline{\xi_1 Q} = u\overline{Q} + \overline{\xi Q}$$
$$\frac{\partial Q}{\partial \xi_1} = \frac{\partial Q}{\partial u}\ ^{*)}$$

also:

$$\overline{\frac{\partial Q}{\partial \xi_1}} = \overline{\frac{\partial Q}{\partial u}} = \frac{\partial \overline{Q}}{\partial u} \quad \text{u. s. w.}$$

Ziehen wir von ihr die mit $\overline{Q}$ multiplicirte „Gleichung der Continuität" ab, so erhalten wir

$$\mu\left(\frac{\partial \overline{Q}}{\partial t} + u\frac{\partial \overline{Q}}{\partial x} + v\frac{\partial \overline{Q}}{\partial y} + w\frac{\partial \overline{Q}}{\partial z}\right) - \mu\frac{D\overline{Q}}{Dt}$$
$$= -\left(\frac{\partial(\mu\overline{\xi Q})}{\partial x} + \frac{\partial(\mu\overline{\eta Q})}{\partial y} + \frac{\partial(\mu\overline{\zeta Q})}{\partial z}\right)$$
$$+ \mu\left(X\frac{\partial \overline{Q}}{\partial u} + Y\frac{\partial \overline{Q}}{\partial v} + Z\frac{\partial \overline{Q}}{\partial w}\right).$$

Zur Vereinfachung führen wir ein neues Zeichen ein. Bedeutet bei einer Bewegung einer continuirlichen Materie F eine Function von x, y, z und t und setzt man

$$\frac{\partial F}{\partial t} + u\frac{\partial F}{\partial x} + v\frac{\partial F}{\partial y} + w\frac{\partial F}{\partial z} = \frac{dF}{dt},$$

*) Man denke sich in Q statt ξ_1 das Argument $u + \xi$ gesetzt und behandle bei der Differentiation ξ als unabhängig von u. D. H.

so ist $\frac{dF}{dt}dt$ der Zuwachs, den das auf einen *bestimmten materiellen* Punkt bezogene F in dt erleidet. Wir wollen das Zeichen $\frac{dF}{dt}$ in der durch diese Gleichung definirten Bedeutung auch hier anwenden, obwohl die genannte mechanische Bedeutung hier nicht vorhanden ist. Die Gleichung der Continuität lässt sich dann schreiben

$$\frac{1}{\mu}\frac{d\mu}{dt} + \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0,$$

und unsere Grundgleichung:

$$\mu\left(X\frac{\partial \overline{Q}}{\partial u} + Y\frac{\partial \overline{Q}}{\partial v} + Z\frac{\partial \overline{Q}}{\partial w}\right)$$
$$= \mu\frac{d\overline{Q}}{dt} - \mu\frac{D\overline{Q}}{Dt} + \frac{\partial(\mu\,\overline{\xi Q})}{\partial x} + \frac{\partial(\mu\,\overline{\eta Q})}{\partial y} + \frac{\partial(\mu\,\overline{\zeta Q})}{\partial z}.$$

§ 4.

Sehen wir nun zu, für welche Werthe von Q $\frac{D\overline{Q}}{Dt}$ ferner verschwindet. Es seien 1 und 2 zwei Moleküle in dem Parallelepipedon $dx\,dy\,dz$, die innerhalb der Zeit dt einander so nahe kommen, dass sie eine merkliche Einwirkung auf einander ausüben. Es seien $\xi_1, \eta_1, \zeta_1, \xi_2, \eta_2, \zeta_2$ ihre ursprünglichen, $\xi_1', \eta_1', \zeta_1', \xi_2', \eta_2' \zeta_2'$ ihre durch die Collision geänderten Geschwindigkeiten. Die Sätze von der Bewegung des Schwerpunktes und von der lebendigen Kraft geben dann

$$\xi_1 + \xi_2 = \xi_1' + \xi_2',$$
$$\eta_1 + \eta_2 = \eta_1' + \eta_2',$$
$$\zeta_1 + \zeta_2 = \zeta_1' + \zeta_2',$$
$$\xi_1^2+\eta_1^2+\zeta_1^2+\xi_2^2+\eta_2^2+\zeta_2^2 = \xi_1'^2+\eta_1'^2+\zeta_1'^2+\xi_2'^2+\eta_2'^2+\zeta_2'^2.$$

Daraus folgt, dass

$$\overline{\xi}_1,\ \overline{\eta}_1,\ \overline{\zeta}_1,\ \overline{\xi_1^2+\eta_1^2+\zeta_1^2}$$

durch die Zusammenstösse nicht geändert werden, dass also für Q gleich einer der Grössen:

$$\xi_1,\ \eta_1,\ \zeta_1,\ \xi_1^2+\eta_1^2+\zeta_1^2$$
$$\frac{D\overline{Q}}{Dt} = 0.$$

Diese Werthe wollen wir nach einander in unsere Grundgleichung setzen. Durch

$$Q = \xi_1 = u + \xi,$$

oder

$$Q = \eta_1 = v + \eta,$$

oder

$$Q = \zeta_1 = w + \zeta,$$

erhalten wir aus ihr*)

$$\mu X = \mu \frac{du}{dt} + \frac{\partial(\mu \overline{\xi^2})}{\partial x} + \frac{\partial(\mu \overline{\xi\eta})}{\partial y} + \frac{\partial(\mu \overline{\xi\zeta})}{\partial z},$$

$$\mu Y = \mu \frac{dv}{dt} + \frac{\partial(\mu \overline{\eta\xi})}{\partial x} + \frac{\partial(\mu \overline{\eta^2})}{\partial y} + \frac{\partial(\mu \overline{\eta\zeta})}{\partial z},$$

$$\mu Z = \mu \frac{dw}{dt} + \frac{\partial(\mu \overline{\zeta\xi})}{\partial x} + \frac{\partial(\mu \overline{\zeta\eta})}{\partial y} + \frac{\partial(\mu \overline{\zeta^2})}{\partial z}.$$

Mit Hülfe dieser Gleichungen wollen wir unsere allgemeine Grundgleichung abermals transformiren, nämlich X, Y, Z aus ihr fortschaffen. Wir multipliciren die letzten drei Gleichungen der Reihe nach mit $\frac{\partial \overline{Q}}{\partial u}$, $\frac{\partial \overline{Q}}{\partial v}$, $\frac{\partial \overline{Q}}{\partial w}$, subtrahiren sie von der Grundgleichung und erhalten dann

$$\begin{aligned}
&\mu \frac{D\overline{Q}}{Dt} \\
&= \mu \left(\frac{d\overline{Q}}{dt} - \frac{\partial \overline{Q}}{\partial u}\frac{du}{dt} - \frac{\partial \overline{Q}}{\partial v}\frac{dv}{dt} - \frac{\partial \overline{Q}}{\partial w}\frac{dw}{dt}\right) \\
&\quad + \frac{\partial(\mu \overline{\xi Q})}{\partial x} - \frac{\partial(\mu \overline{\xi^2})}{\partial x}\frac{\partial \overline{Q}}{\partial u} - \frac{\partial(\mu \overline{\xi\eta})}{\partial x}\frac{\partial \overline{Q}}{\partial v} - \frac{\partial(\mu \overline{\xi\zeta})}{\partial x}\frac{\partial \overline{Q}}{\partial w} \\
&\quad + \frac{\partial(\mu \overline{\eta Q})}{\partial y} - \frac{\partial(\mu \overline{\eta\xi})}{\partial y}\frac{\partial \overline{Q}}{\partial u} - \frac{\partial(\mu \overline{\eta^2})}{\partial y}\frac{\partial \overline{Q}}{\partial v} - \frac{\partial(\mu \overline{\eta\zeta})}{\partial y}\frac{\partial \overline{Q}}{\partial w} \\
&\quad + \frac{\partial(\mu \overline{\zeta Q})}{\partial z} - \frac{\partial(\mu \overline{\zeta\xi})}{\partial z}\frac{\partial \overline{Q}}{\partial u} - \frac{\partial(\mu \overline{\zeta\eta})}{\partial z}\frac{\partial \overline{Q}}{\partial v} - \frac{\partial(\mu \overline{\zeta^2})}{\partial z}\frac{\partial \overline{Q}}{\partial w}
\end{aligned}$$

oder auch

$$\begin{aligned}
&\mu \frac{D\overline{Q}}{Dt} \\
&= \mu \left(\frac{d\overline{Q}}{dt} - \frac{\partial \overline{Q}}{\partial u}\frac{du}{dt} - \frac{\partial \overline{Q}}{\partial v}\frac{dv}{dt} - \frac{\partial \overline{Q}}{\partial w}\frac{dw}{dt}\right) \\
&\quad + \frac{\partial}{\partial x}\left\{\mu\left(\overline{\xi Q} - \overline{\xi^2}\frac{\partial \overline{Q}}{\partial u} - \overline{\xi\eta}\frac{\partial \overline{Q}}{\partial v} - \overline{\xi\zeta}\frac{\partial \overline{Q}}{\partial w}\right)\right\} \\
&\quad + \frac{\partial}{\partial y}\left\{\mu\left(\overline{\eta Q} - \overline{\eta\xi}\frac{\partial \overline{Q}}{\partial u} - \overline{\eta^2}\frac{\partial \overline{Q}}{\partial v} - \overline{\eta\zeta}\frac{\partial \overline{Q}}{\partial w}\right)\right\} \\
&\quad + \frac{\partial}{\partial z}\left\{\mu\left(\overline{\zeta Q} - \overline{\zeta\xi}\frac{\partial \overline{Q}}{\partial u} - \overline{\zeta\eta}\frac{\partial \overline{Q}}{\partial v} - \overline{\zeta^2}\frac{\partial \overline{Q}}{\partial w}\right)\right\} \\
&\quad + \mu\,\overline{\xi^2}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \overline{Q}}{\partial u}\right) + \mu\,\overline{\eta^2}\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial \overline{Q}}{\partial v}\right) + \mu\,\overline{\zeta^2}\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial \overline{Q}}{\partial w}\right) \\
&\quad + \mu\,\overline{\eta\zeta}\left(\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial \overline{Q}}{\partial w}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial \overline{Q}}{\partial v}\right)\right) + \mu\,\overline{\zeta\xi}\left(\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial \overline{Q}}{\partial u}\right) + \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \overline{Q}}{\partial w}\right)\right) \\
&\quad + \mu\,\overline{\xi\eta}\left(\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \overline{Q}}{\partial v}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial \overline{Q}}{\partial u}\right)\right).
\end{aligned}$$

*) Mit Benutzung von $\overline{\xi} = 0$, $\overline{\eta} = 0$, $\overline{\zeta} = 0$. D. H.

§ 5.

Wir machen aufmerksam auf gewisse Eigenschaften einiger in der letzten Gleichung vorkommender Glieder, die ihre Anwendung erleichtern. Es ist Q eine Function von $u + \xi$, $v + \eta$, $w + \zeta$, also $\overline{Q}$ eine Function von u, v, w und $\overline{\xi^2}$, $\overline{\xi\eta}$, . . .; ist Q eine ganze rationale Function (und nur solche werden wir in Betracht ziehen), so ist die Zahl dieser „Mittelwerthe" endlich und abhängig von dem Grade von Q. Der Factor von μ in der obigen Gleichung:

$$\frac{d\overline{Q}}{dt} - \frac{\partial \overline{Q}}{\partial u}\frac{du}{dt} - \frac{\partial \overline{Q}}{\partial v}\frac{dv}{dt} - \frac{\partial \overline{Q}}{\partial w}\frac{dw}{dt}$$

ist daher *der* nach t genommene Differentialquotient von $\overline{Q}$, der zu bilden ist unter der Annahme, dass u, v, w constant und nur jene Mittelwerthe $\overline{\xi^2}$, $\overline{\xi\eta}$, . . . von t abhängig sind.*)

Die Factoren von μ in den drei folgenden Zeilen haben in dem Falle, dass Q eine Function zweiten Grades von ξ_1, η_1, ζ_1 ist, welcher Fall uns zunächst interessirt, die Eigenschaft, von u, v, w unabhängig zu sein. Um das zu beweisen, bezeichnen wir durch Q_0 die Function von u, v, w, die aus Q entsteht, wenn wir darin ξ, η, ζ gleich Null setzen. Nach der Taylor'schen Reihe ist dann

$$Q = Q_0 + \xi\frac{\partial Q_0}{\partial u} + \eta\frac{\partial Q_0}{\partial v} + \zeta\frac{\partial Q_0}{\partial w} + \text{const},$$

wo die Constante ein von u, v, w unabhängiges (nämlich die zweiten Differentialquotienten von Q_0 nach u, v, w enthaltendes) Glied bezeichnet. Daraus folgt

$$\xi Q = \xi Q_0 + \xi^2\frac{\partial Q_0}{\partial u} + \xi\eta\frac{\partial Q_0}{\partial v} + \xi\zeta\frac{\partial Q_0}{\partial w} + \text{const},$$

$$\frac{\partial Q}{\partial u} = \frac{\partial Q_0}{\partial u} + \text{const},$$

$$\frac{\partial Q}{\partial v} = \frac{\partial Q_0}{\partial v} + \text{const},$$

$$\frac{\partial Q}{\partial w} = \frac{\partial Q_0}{\partial w} + \text{const}$$

und daher

$$\overline{\xi Q} = \overline{\xi^2}\frac{\partial Q_0}{\partial u} + \overline{\xi\eta}\frac{\partial Q_0}{\partial v} + \overline{\xi\zeta}\frac{\partial Q_0}{\partial w} + \text{const},$$

$$\overline{\xi^2}\frac{\partial \overline{Q}}{\partial u} = \overline{\xi^2}\frac{\partial Q_0}{\partial u} + \text{const},$$

$$\overline{\xi\eta}\frac{\partial \overline{Q}}{\partial v} = \overline{\xi\eta}\frac{\partial Q_0}{\partial v} + \text{const},$$

$$\overline{\xi\zeta}\frac{\partial \overline{Q}}{\partial w} = \overline{\xi\zeta}\frac{\partial Q_0}{\partial w} + \text{const},$$

*) und zwar nicht für ein ruhendes, sondern für ein mit der Geschwindigkeit u, v, w bewegtes Raumelement (S. 161). D. H.

woraus die Richtigkeit der ausgesprochenen Behauptung sich ergiebt.

Den in Rede stehenden Coefficienten kann man schreiben*)

$$\overline{\xi Q} - \overline{\xi^2 \frac{\partial Q}{\partial \xi}} - \overline{\xi \eta \frac{\partial Q}{\partial \eta}} - \overline{\xi \zeta \frac{\partial Q}{\partial \zeta}};$$

nach der eben bewiesenen Thatsache darf man also in ihm dann u, v, w gleich Null setzen; es werde dadurch aus Q Q^0 (eine Function von ξ, η, ζ).

Nehmen wir nun an, dass Q eine *homogene* Function zweiten Grades von ξ_1, η_1, ζ_1 ist, so wird, da

$$\overline{\xi} = 0, \quad \overline{\eta} = 0, \quad \overline{\zeta} = 0,$$

$$\overline{\frac{\partial Q^0}{\partial \xi}} = 0, \quad \overline{\frac{\partial Q^0}{\partial \eta}} = 0, \quad \overline{\frac{\partial Q^0}{\partial \zeta}} = 0,$$

und daher derselbe Coefficient gleich

$$\overline{\xi Q^0}.$$

Die Coefficienten von μ in den beiden folgenden Zeilen ergeben sich auf demselben Wege gleich

$$\overline{\eta Q^0}$$

und

$$\overline{\zeta Q^0}.$$

§ 6.

Nun setzen wir

$$Q = \xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2,$$

also

$$\overline{Q} = u^2 + v^2 + w^2 + \overline{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2},$$

$$Q^0 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2.$$

Unsere Gleichung giebt dann**)

$$0 = \mu \frac{d \overline{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}}{dt}$$

$$+ 2\mu \left(\overline{\xi^2} \frac{\partial u}{\partial x} + \overline{\eta^2} \frac{\partial v}{\partial y} + \overline{\zeta^2} \frac{\partial w}{\partial z} + \overline{\eta \zeta} \left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right) + \overline{\zeta \xi} \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) + \overline{\xi \eta} \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) \right)$$

$$+ \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \overline{\xi (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \overline{\eta (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \overline{\zeta (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} \right).$$

---

*) Da $\frac{\partial Q}{\partial u} = \frac{\partial Q}{\partial \xi}$. D. H.

**) Da hierfür $\frac{D \overline{Q}}{Dt} = 0$. D. H.

Wir wollen nun setzen

$$\mu \overline{\xi^2} = X_x,$$
$$\mu \overline{\eta^2} = Y_y,$$
$$\mu \overline{\zeta^2} = Z_z,$$
$$\mu \overline{\eta\zeta} = Y_z = Z_y,$$
$$\mu \overline{\zeta\xi} = Z_x = X_z,$$
$$\mu \overline{\xi\eta} = X_y = Y_x;$$

die oben (S. 162) aus den Annahmen $Q = \xi_1, \eta_1, \zeta_1$ hergeleiteten Gleichungen werden dann

$$\mu X = \mu \frac{du}{dt} + \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z},$$
$$\mu Y = \mu \frac{dv}{dt} + \frac{\partial Y_x}{\partial x} + \frac{\partial Y_y}{\partial y} + \frac{\partial Y_z}{\partial z},$$
$$\mu Z = \mu \frac{dw}{dt} + \frac{\partial Z_x}{\partial x} + \frac{\partial Z_y}{\partial y} + \frac{\partial Z_z}{\partial z};$$

sie stimmen genau überein mit Gleichungen, die für die Bewegung einer continuirlichen Materie gelten und in denen $X_x, X_y, \ldots$ die *Druckcomponenten* bezeichnen; wir sehen hieraus, dass den Druckcomponenten bei einer continuirlichen Materie die Ausdrücke $\mu \overline{\xi^2}$, $\mu \overline{\eta^2} \ldots$ bei unserem Molekularsystem entsprechen. Erfahrungsgemäss ist bei einem Gase, wie bei einer jeden Flüssigkeit, sehr nahe:

$$X_x = Y_y = Z_z,$$
$$Y_z = Z_x = X_y = 0,$$

d. h.

$$\overline{\xi^2} = \overline{\eta^2} = \overline{\zeta^2},$$
$$\overline{\eta\zeta} = \overline{\zeta\xi} = \overline{\xi\eta} = 0.$$

Setzen wir $\mu \overline{\xi^2} = \mu \overline{\eta^2} = \mu \overline{\zeta^2} = p$, so erhalten wir die bekannten, näherungsweise richtigen Gleichungen der Hydrodynamik:

$$\mu X = \mu \frac{du}{dt} + \frac{\partial p}{\partial x},$$
$$\mu Y = \mu \frac{dv}{dt} + \frac{\partial p}{\partial y},$$
$$\mu Z = \mu \frac{dw}{dt} + \frac{\partial p}{\partial z},$$

und p ist der *Druck*, in Uebereinstimmung mit dem oben, S. 154, auf anderem Wege gefundenen Resultat.*)

*) Dabei ist zu beachten, dass in diesem allgemeineren Falle ξ, η, ζ nicht die absoluten, sondern die relativ zu u, v, w genommenen Geschwindigkeitscomponenten bedeuten. D. H.

§ 7.

Das Gesetz, das wir oben für die Vertheilung der Geschwindigkeiten unter die Moleküle eines scheinbar ruhenden Gases gefunden haben, lässt sich in gewisser Weise leicht verallgemeinern. Denken wir uns, dass die Geschwindigkeiten ξ, η, ζ aller Moleküle um *dieselben* Grössen u, v, w vergrössert werden, so bekommen wir auch einen möglichen Zustand des Gases: einen, bei dem das Gas mit der Geschwindigkeit, deren Componenten u, v, w sind, *strömt*.

$$\frac{N}{\pi^{\frac{3}{2}}\alpha^3} e^{-\frac{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}{\alpha^2}} d\xi\, d\eta\, d\zeta$$

ist dann nach S. 149 die Zahl der in der Volumeneinheit befindlichen Moleküle, deren Geschwindigkeitscomponenten in den Intervallen

$$\begin{array}{lcl} \xi+u & \text{und} & \xi+u+d\xi, \\ \eta+v & \text{und} & \eta+v+d\eta, \\ \zeta+w & \text{und} & \zeta+w+d\zeta \end{array}$$

liegen; die Zahl der Moleküle, deren Geschwindigkeitscomponenten zwischen

$$\begin{array}{lcl} \xi & \text{und} & \xi+d\xi, \\ \eta & \text{und} & \eta+d\eta, \\ \zeta & \text{und} & \zeta+d\zeta \end{array}$$

liegen, ist hiernach

$$\frac{N}{\pi^{\frac{3}{2}}\alpha^3} e^{-\frac{(\xi-u)^2+(\eta-v)^2+(\zeta-w)^2}{\alpha^2}} d\xi\, d\eta\, d\zeta.$$

Das gilt zunächst und streng nur, wenn u, v, w und α dem Raume und der Zeit nach constant sind; aber da, wie wir an einzelnen Beispielen (S. 154) bereits gesehen haben, die mittleren Geschwindigkeiten der Wärmebewegung sehr bedeutend sind (mehrere hundert Meter in der Secunde), so wird dieser Ausdruck sehr nahe richtig auch dann sein, wenn u, v, w und α Aenderungen, die nicht gar zu schnell sind, der Zeit und dem Orte nach erfahren.*)

§ 8.

Die Grösse p wollen wir nun auch in die aus der Annahme $\varrho = \xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2$ abgeleitete Gleichung (S. 164) einführen; diese können wir dabei noch vereinfachen. Daraus, dass nahe

*) Unter dieser Voraussetzung gelten dann die S. 165 angegebenen Mittelwerthe, welche Reibung und Wärmeleitung ausschliessen. D. H.

$$\overline{\xi^2} = \overline{\eta^2} = \overline{\zeta^2} = \frac{p}{\mu}$$

und

$$\overline{\eta\zeta} = \overline{\zeta\xi} = \overline{\xi\eta} = 0,$$

schliessen wir, dass die Geschwindigkeiten ξ, η, ζ nahe gleichmässig nach den verschiedenen Richtungen vertheilt sind, d. h. dass der Mittelwerth einer beliebigen Function $\overline{F(\xi, \eta, \zeta)}$ nahe unabhängig von der Richtung der Coordinatenachsen ist. Ist das der Fall, so muss nahe

$$\overline{\xi(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} = 0,$$
$$\overline{\eta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} = 0,$$
$$\overline{\zeta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} = 0$$

sein, weil, wenn die Richtung *einer* der Coordinatenachsen verkehrt wird, diese Ausdrücke die entgegengesetzten Werthe annehmen. Die genannte Gleichung giebt daher

$$0 = 3\mu \frac{d\left(\frac{p}{\mu}\right)}{dt} + 2p\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right),$$

oder, da

$$\frac{1}{\mu}\frac{d\mu}{dt} + \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0,$$

$$0 = 3\mu \frac{d\left(\frac{p}{\mu}\right)}{dt} - 2\frac{p}{\mu}\frac{d\mu}{dt},$$

woraus mit Einführung der absoluten Temperatur T:

$$p = R\mu T,$$

$$\frac{d\mu}{\mu dt} = \frac{3}{2}\frac{dT}{Tdt},$$

oder

$$\frac{dp}{pdt} = \frac{5}{3}\frac{d\mu}{\mu dt}$$

folgt.

Wir hatten früher (S. 121) gefunden bei Vernachlässigung der durch Reibung erregten Wärme und der Wärmeleitung:

$$C_v dT - M d\mu = 0,$$

wo (S. 116)

$$M = (C_p - C_v)\frac{\frac{\partial p}{\partial \mu}}{\frac{\partial p}{\partial T}} = (C_p - C_v)\frac{T}{\mu},$$

also

$$\frac{d\mu}{\mu}\left(\frac{C_p}{C_v} - 1\right) = \frac{dT}{T}.$$

Diese Gleichung wird mit der eben abgeleiteten identisch, wenn

$$\frac{C_p}{C_v} - 1 = \frac{2}{3},$$

d. h.

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3}.$$

Für Quecksilberdampf ist dieses Verhältniss in der That nach den Versuchen von Kundt und Warburg*) gleich $\frac{5}{3}$. Dagegen ist für Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff dies Verhältniss nahe gleich 1,40 (S. 76 ff.). Ueberhaupt hat die Beobachtung für dieses Verhältniss bei allen Gasen, ausser bei Quecksilberdampf, einen kleineren Werth, als den aus der Theorie folgenden Werth $\frac{5}{3}$ ergeben. Dieser Widerspruch zwischen Theorie und Thatsache ist aufzuklären; nach Clausius kann das in einer Weise geschehen, die im Folgenden besprochen wird.

§ 9.

Wir haben die Moleküle bisher als *Punkte* angenommen, deren Bewegung nur eine *fortschreitende* sein kann. Diese Annahme hat sich insofern als falsch gezeigt, als sie das Verhältniss $\frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3}$ ergab, während es bei der Mehrzahl der Gase einen kleineren Werth hat. Ebenso ist es, wenn man die Moleküle als *Kugeln* voraussetzt; diese können sich allerdings drehen; aber durch die Kräfte, die sie auf einander ausüben, kann ihre Drehung nicht hervorgerufen oder, wenn sie besteht, nicht geändert werden.**) Es verhält sich immer so, als ob sie sich nicht drehen.

Anders ist es, wenn die Moleküle eine andere Gestalt besitzen; dann kann $\frac{C_p}{C_v}$ einen anderen Werth haben. Es ist dieses Verhältniss gleich dem der Wärmemengen, welche dem Gase bei constantem p und bei constantem v zugeführt werden müssen, um es von *einer* Temperatur auf *eine andere* zu erwärmen. Jene Temperatur sei der absolute Nullpunkt, die zweite sei T. Die zweite Wärmemenge ist dann die Energie U des Gases bei T (S. 75), die erste ist $U + pv$; also

$$\frac{C_p}{C_v} = 1 + \frac{pv}{U}.$$

*) Kundt und Warburg, Pogg. Ann. Bd. 157. p. 353.

**) Da kugelförmige Moleküle immer mit Centralkräften auf einander wirken. D. H.

Ferner ist nach einem Satze der Mechanik:

$$U = U_p + U_r,$$

d. h. gleich der Summe der lebendigen Kraft der progressiven und der der Rotationsbewegung, und es ist

$$U_p = \frac{1}{2}\sum m(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) = \frac{3}{2}\sum m\xi^2,$$

wo m die Masse, ξ, η, ζ die Geschwindigkeitscomponenten des Schwerpunktes eines Moleküls sind. Andrerseits ist

$$p = \mu\overline{\xi^2},$$

also, da

$$v = \frac{\Sigma m}{\mu},$$

$$pv = \sum m\xi^2,$$

d. h.

$$pv = \frac{2}{3}U_p$$

und daher

$$\frac{C_p}{C_v} = 1 + \frac{2}{3}\frac{U_p}{U_p + U_r}.$$

§ 10.

Für $U_r = 0$ erhält man hieraus:

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3},$$

wie vorher. In allen anderen Fällen ist $\frac{C_p}{C_v}$ kleiner als $\frac{5}{3}$ und es kommt darauf an, das Verhältniss $\frac{U_r}{U_p}$ zu bestimmen. Zu diesem Zwecke muss man die Wahrscheinlichkeit eines jeden Bewegungszustandes eines Gasmoleküls kennen. Durch den Schwerpunkt eines Moleküls denke man sich die drei Hauptträgheitsachsen; p, q, r seien die Drehungsgeschwindigkeiten, P, Q, R die Trägheitsmomente für sie; dann ist die lebendige Kraft des Moleküls gleich

Fig. 15.

$$\frac{1}{2}\{m(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + Pp^2 + Qq^2 + Rr^2\}.$$

Die Richtungen der Hauptachsen lassen sich durch drei Winkel ϑ, f, φ bestimmen, von denen der erste zwischen 0 und π, die beiden anderen zwischen 0 und 2π variiren.*) Man setze die Wahrscheinlichkeit dafür, dass bei einem Molekül

*) Kirchhoff, Mechanik, Fünfte Vorlesung.

$$\xi,\ \eta,\ \zeta,\ \vartheta,\ f,\ \varphi,\ p,\ q,\ r$$

in den Intervallen

$$d\xi,\ d\eta,\ d\zeta,\ d\vartheta,\ df,\ d\varphi,\ dp,\ dq,\ dr$$

liegen, gleich

$$\text{const}\, e^{-\frac{m(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)+Pp^2+Qq^2+Rr^2}{\alpha^2}}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta \sin\vartheta\, d\vartheta\, df\, d\varphi\, dp\, dq\, dr,$$

so lässt sich beweisen,

1) dass keine Richtung des Raumes vor einer anderen ausgezeichnet ist*),

2) dass die genannte Wahrscheinlichkeit durch die Stösse nicht geändert wird.**)

Man kann daher den aufgestellten Ausdruck als den der scheinbaren Ruhe des Gases entsprechenden annehmen; der Factor const. ist dadurch bestimmt, dass der Ausdruck gleich Eins wird, wenn man ihn integrirt nach den einzelnen Variabeln

$$\begin{array}{llllllllll} \text{von} & -\infty, & -\infty, & -\infty, & 0, & 0, & 0, & -\infty, & -\infty, & -\infty \\ \text{bis} & +\infty, & +\infty, & +\infty, & \pi, & 2\pi, & 2\pi, & +\infty, & +\infty, & +\infty. \end{array}$$

Die Zahl der Moleküle, bei denen ξ, η, ζ, p, q, r in den Intervallen $d\xi$, $d\eta$, $d\zeta$, dp, dq, dr liegen, ist daher

$$C \cdot e^{-\frac{m(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)+Pp^2+Qq^2+Rr^2}{\alpha^2}}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dp\, dq\, dr.$$

Hieraus folgt

$$\frac{U_r}{U_p} = \frac{(6)\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}(Pp^2+Qq^2+Rr^2)e^{-\frac{m(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)+Pp^2+Qq^2+Rr^2}{\alpha^2}}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dp\, dq\, dr}{(6)\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} m(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)e^{-\frac{m(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)+Pp^2+Qq^2+Rr^2}{\alpha^2}}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dp\, dq\, dr}.$$

Man setze

$$\begin{aligned} \xi\sqrt{m} &= \xi', \\ \eta\sqrt{m} &= \eta', \\ \zeta\sqrt{m} &= \zeta', \\ p\sqrt{P} &= p', \\ q\sqrt{Q} &= q', \\ r\sqrt{R} &= r', \end{aligned}$$

dann wird dieser Bruch gleich

*) Durch Transformation der Coordinatenrichtungen x, y, z. D. H.

**) Durch Berechnung der Wahrscheinlichkeit des Bewegungszustandes zweier collidirender Moleküle vor und nach dem Stoss. D. H.

$$\frac{\overset{(6)}{\int\limits_{-\infty}^{+\infty}}(p'^2+q'^2+r'^2)\,e^{-\frac{\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2+p'^2+q'^2+r'^2}{\alpha^2}}\,d\xi'\,d\eta'\,d\zeta'\,dp'\,dq'\,dr'}{\overset{(6)}{\int\limits_{-\infty}^{+\infty}}(\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2)\,e^{-\frac{\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2+p'^2+q'^2+r'^2}{\alpha^2}}\,d\xi'\,d\eta'\,d\zeta'\,dp'\,dq'\,dr'}$$

d. h.

$$\frac{U_r}{U_p}=1,$$

da im Zähler und im Nenner nur die Bezeichnung der Integrationsvariabeln verschieden ist; mithin

$$\frac{C_p}{C_v}=1+\frac{1}{3}.$$

§ 11.

Nun sei das Molekül ein *Rotationskörper* und die r-Achse die Rotationsachse, wobei $P = Q$ wird. Bei jedem Molekül kann dann r durch nichts geändert werden*) und es verhält sich so, wie wenn bei allen Molekülen $r = 0$ wäre. Um für diesen Fall die aufgestellten Ausdrücke und Gleichungen gültig zu machen, haben wir überall das Differential dr fortzulassen, $r = 0$ und überdies $P = Q$ zu setzen. Demnach ist hier

$$\frac{U_r}{U_p}=\frac{\overset{(5)}{\int\limits_{-\infty}^{+\infty}}(p'^2+q'^2)\,e^{-\frac{\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2+p'^2+q'^2}{\alpha^2}}\,d\xi'\,d\eta'\,d\zeta'\,dp'\,dq'}{\overset{(5)}{\int\limits_{-\infty}^{+\infty}}(\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2)\,e^{-\frac{\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2+p'^2+q'^2}{\alpha^2}}\,d\xi'\,d\eta'\,d\zeta'\,dp'\,dq'}.$$

Der Zähler ist 2mal, der Nenner 3mal so gross als

$$\overset{(5)}{\int\limits_{-\infty}^{+\infty}}\xi'^2 e^{-\frac{\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2+p'^2+q'^2}{\alpha^2}}\,d\xi'\,d\eta'\,d\zeta'\,dp'\,dq',$$

mithin

$$\frac{U_r}{U_p}=\frac{2}{3}$$

und

$$\frac{C_p}{C_v}=1+\frac{2}{5}.$$

Diese Angaben sind zuerst von Boltzmann**) gemacht.

Dieser Werth 1,40 findet für Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und viele andere Gase, die die Chemiker als zweiatomig betrachten,

*) Da jeder Stoss durch die Achse des Moleküls geht. D. H.

**) Boltzmann. Sitzungsberichte der Wiener Akademie. 74, p. 553, 1878.

statt. Ein Molekül eines solchen Gases kann man sich daher denken als eine starre Verbindung zweier kugelförmiger Atome. Bei mehratomigen Gasen ist $\frac{C_p}{C_v}$ kleiner, bei einigen nahe gleich 1,33. Quecksilberdampf betrachten die Chemiker als einatomig und es ist ja auch in der That bei ihm $\frac{C_p}{C_v}$ gleich dem zunächst gefundenen Werte $\frac{5}{3}$. Das ist eine merkwürdige Bestätigung der denkbar einfachsten Hypothese über die Beschaffenheit der Moleküle.

Sechzehnte Vorlesung.

Reibung und Wärmeleitung eines Gases. — Die Function Q wird quadratisch oder kubisch angenommen, und die Aenderung, welche ihr Mittelwerth durch die Zusammenstösse der Moleküle erleidet, zuerst aus der Grundgleichung berechnet, sodann durch directe Betrachtung der Vorgänge beim Zusammenstoss zweier Moleküle. — Integration der Gleichungen für die relative Bewegung zweier Moleküle mittelst des Satzes der Flächen und der lebendigen Kraft. — Die Moleküle stossen sich mit einer Kraft ab, welche umgekehrt proportional ist der fünften Potenz ihrer Entfernung. — Ablenkung durch einen Stoss. — Aenderung des Mittelwerthes von Q durch alle Stösse.

§ 1.

Die letzten Gleichungen, die wir aufgestellt haben, geben nicht Rechenschaft von den Erscheinungen, die man der *Reibung* und der *Wärmeleitung* zuschreibt. Um diese zu umfassen, müssen wir die kleinen Grössen $\overline{\xi\eta}$, $\overline{\xi^2} - \overline{\eta^2}$, ..., die wir (S. 165) vernachlässigt haben, berücksichtigen.*) Um das zu können, müssen wir die Stösse der Moleküle näher verfolgen und $\frac{D\overline{Q}}{Dt}$ für $Q = \xi_1^2$, $\xi_1\eta_1$, $\xi_1(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2)$ und die ähnlichen Ausdrücke berechnen. Zunächst wollen wir den Werth von $\frac{D\overline{Q}}{Dt}$ aus unserer Grundgleichung bilden.

In dem Ausdrucke für $\frac{D\overline{Q}}{Dt}$ wollen wir

$$\overline{\xi^2} = \overline{\eta^2} = \overline{\zeta^2} = \frac{p}{\mu},$$
$$\overline{\eta\xi} = \overline{\zeta\xi} = \overline{\xi\eta} = 0$$

setzen.**) Es wird dann nach S. 162

$$\begin{aligned}\frac{D\overline{Q}}{Dt} = \frac{d\overline{Q}}{dt} - \frac{\partial\overline{Q}}{\partial u}\frac{du}{dt} - \frac{\partial\overline{Q}}{\partial v}\frac{dv}{dt} - \frac{\partial\overline{Q}}{\partial w}\frac{dw}{dt} \\ + \frac{1}{\mu}\frac{\partial}{\partial x}\left\{\mu\left(\overline{\xi Q} - \overline{\xi^2}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial u}\right)\right\} + \frac{1}{\mu}\frac{\partial}{\partial y}\left\{\mu\left(\overline{\eta Q} - \overline{\eta^2}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial v}\right)\right\} \\ + \frac{1}{\mu}\frac{\partial}{\partial z}\left\{\mu\left(\overline{\zeta Q} - \overline{\zeta^2}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial w}\right)\right\} \\ + \frac{p}{\mu}\left(\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial\overline{Q}}{\partial u}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial\overline{Q}}{\partial v}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial\overline{Q}}{\partial w}\right)\right).\end{aligned}$$

---

*) Die folgende Untersuchung geht wieder von der Annahme punkt- oder kugelförmiger Moleküle aus. D. H.

**) Was als eine erste Annäherung erlaubt sein wird. D. H.

Wir machen nun zuerst

$$Q = \xi_1^2 = \xi^2 + 2u\xi + u^2,$$
$$\overline{Q} = u^2 + \overline{\xi^2},$$
$$\frac{\partial \overline{Q}}{\partial u} = 2u,$$
$$\frac{\partial \overline{Q}}{\partial v} = 0,$$
$$\frac{\partial \overline{Q}}{\partial w} = 0,$$
$$\overline{\xi Q} = 2u\overline{\xi^2},$$
$$\overline{\eta Q} = 0,$$
$$\overline{\zeta Q} = 0^{*)},$$

also durch Substitution und gehörige Vereinfachung:

$$\frac{D\overline{\xi_1^2}}{Dt} = \frac{d\left(\frac{p}{\mu}\right)}{dt} + 2\,\frac{p}{\mu}\,\frac{\partial u}{\partial x}.$$

Mit demselben Grade der Genauigkeit hatten wir aber S. 167 gefunden

$$0 = \frac{d\left(\frac{p}{\mu}\right)}{dt} + \frac{2}{3}\,\frac{p}{\mu}\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right),$$

also ist

$$\frac{D\overline{\xi_1^2}}{Dt} = 2\,\frac{p}{\mu}\left(\frac{\partial u}{\partial x} - \frac{1}{3}\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right)\right).$$

Wir machen dann

$$Q = \xi_1\eta_1 = (u + \xi)(v + \eta) = uv + u\eta + v\xi + \xi\eta,$$
$$\overline{Q} = uv,$$
$$\frac{\partial \overline{Q}}{\partial u} = v,$$
$$\frac{\partial \overline{Q}}{\partial v} = u,$$
$$\frac{\partial \overline{Q}}{\partial w} = 0,$$
$$\overline{\xi Q} = v\overline{\xi^2},$$
$$\overline{\eta Q} = u\overline{\eta^2},$$
$$\overline{\zeta Q} = 0,$$

also

$$\frac{D\overline{\xi_1\eta_1}}{Dt} = \frac{p}{\mu}\left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}\right).$$

---

*) In den letzten drei Gleichungen ist noch näherungsweise $\overline{\xi^3}$, $\overline{\eta\xi^2}$ und $\overline{\zeta\xi^2}$ gleich Null gesetzt. D. H.

§ 2.

Wir machen endlich

$$\begin{aligned} Q &= \xi_1(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2) \\ &= u(u^2 + v^2 + w^2) \\ &\quad + (3u^2 + v^2 + w^2)\xi + 2uv\eta + 2uw\zeta \\ &\quad + 3u\xi^2 + u\eta^2 + u\zeta^2 + 2v\xi\eta + 2w\xi\zeta \\ &\quad + \xi(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2), \end{aligned}$$

$$\overline{Q} = u(u^2 + v^2 + w^2) + 5u\overline{\xi^2},$$

$$\frac{\partial \overline{Q}}{\partial u} = 3u^2 + v^2 + w^2 + 5\overline{\xi^2},$$

$$\frac{\partial \overline{Q}}{\partial v} = 2uv,$$

$$\frac{\partial \overline{Q}}{\partial w} = 2uw,$$

$$\overline{\xi Q} = (3u^2 + v^2 + w^2)\overline{\xi^2} + \overline{\xi^2(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)},$$

$$\overline{\eta Q} = 2uv\overline{\eta^2},$$

$$\overline{\zeta Q} = 2uw\overline{\zeta^2},$$

also

$$\overline{\xi Q} - \overline{\xi^2}\frac{\partial \overline{Q}}{\partial u} = \overline{\xi^2(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} - 5\overline{\xi^2}\,\overline{\xi^2}$$

oder, da, wie im nächsten § bewiesen werden wird, annäherungsweise

$$\overline{\xi^4} = 3\overline{\xi^2}\,\overline{\xi^2}$$

und

$$\overline{\xi^2\eta^2} = \overline{\xi^2\zeta^2} = \overline{\xi^2}\,\overline{\xi^2},$$

so ist

$$\overline{\xi Q} - \overline{\xi^2}\frac{\partial \overline{Q}}{\partial u} = 0$$

und ebenso:

$$\overline{\eta Q} - \overline{\eta^2}\frac{\partial \overline{Q}}{\partial v} = \overline{\zeta Q} - \overline{\zeta^2}\frac{\partial \overline{Q}}{\partial w} = 0.$$

Darnach erhalten wir:

$$\frac{D\overline{\xi_1(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2)}}{Dt} = 5u\frac{d\left(\frac{p}{\mu}\right)}{dt} + \frac{p}{\mu}\left(\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \overline{Q}}{\partial u}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial \overline{Q}}{\partial v}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial \overline{Q}}{\partial w}\right)\right).$$

Aber nach der schon bei der Bildung von $\frac{D\overline{\xi_1^2}}{Dt}$ benutzten Gleichung ist:

$$5\frac{d\left(\frac{p}{\mu}\right)}{dt} = -\frac{10}{3}\frac{p}{\mu}\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right),$$

ferner:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \overline{Q}}{\partial u}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial \overline{Q}}{\partial v}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial \overline{Q}}{\partial w}\right)=$$

$$6u\frac{\partial u}{\partial x}+2v\frac{\partial v}{\partial x}+2w\frac{\partial w}{\partial x}+5\frac{\partial\left(\frac{p}{\mu}\right)}{\partial x}$$

$$+2u\frac{\partial v}{\partial y}+2v\frac{\partial u}{\partial y}$$

$$+2u\frac{\partial w}{\partial z}+2w\frac{\partial u}{\partial z}$$

also, wenn wir die erste dieser beiden Gleichungen mit u, die zweite mit $\frac{p}{\mu}$ multipliciren und beide addiren:

$$\frac{D\overline{\xi_1(\xi_1^2+\eta_1^2+\zeta_1^2)}}{Dt}=4\frac{p}{\mu}u\left(\frac{\partial u}{\partial x}-\frac{1}{3}\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\right)\right)$$

$$+2\frac{p}{\mu}v\left(\frac{\partial v}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial y}\right)+2\frac{p}{\mu}w\left(\frac{\partial w}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial z}\right)+5\frac{p}{\mu}\frac{\partial\left(\frac{p}{\mu}\right)}{\partial x}.$$

Diese Gleichung lässt sich kürzer schreiben:

$$\frac{D\overline{\xi_1(\xi_1^2+\eta_1^2+\zeta_1^2)}}{Dt}=2u\frac{D\overline{\xi_1^2}}{Dt}+2v\frac{D\overline{\xi_1\eta_1}}{Dt}+2w\frac{D\overline{\xi_1\zeta_1}}{Dt}+5\frac{p}{\mu}\frac{\partial\left(\frac{p}{\mu}\right)}{\partial x}.$$

§ 3.

Wir haben zunächst noch eine Ergänzung der Rechnung vorzunehmen. Wir haben im vorigen § die Gleichungen

$$\overline{\xi^4}=3\,\overline{\xi^2}\;\overline{\xi^2}$$

und

$$\overline{\xi^2\eta^2}=\overline{\xi^2\zeta^2}=\overline{\xi^2}\;\overline{\xi^2}$$

benutzt. Wir wollen sie nun beweisen. Es ist nach dem hier annähernd gültigen Maxwell'schen Gesetz der Geschwindigkeitsvertheilung (S. 149)

$$\overline{\xi^4}=\frac{1}{(\alpha\sqrt{\pi})^3}\int\!\!\int\!\!\int_{-\infty}^{+\infty}\xi^4 e^{-\frac{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}{\alpha^2}}\,d\xi\,d\eta\,d\zeta,$$

wo nach S. 151

$$\alpha^2=\frac{2}{3}\,\overline{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}=2\,\overline{\xi^2}.$$

Wir zerlegen das Integral in drei Factoren, indem wir es setzen gleich

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\xi^4 e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}}d\xi\left(\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{\eta^2}{\alpha^2}}d\eta\right)^2.$$

Wie wir gesehen haben, ist*):

---

*) Man setze S. 151 $v=\frac{\xi}{\alpha}$ und integrire von $-\infty$ bis $+\infty$. D. H.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \xi^{n+2} e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}} d\xi = \frac{n+1}{2} \alpha^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^n e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}} d\xi$$

und

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}} d\xi = \alpha \sqrt{\pi}.$$

Hieraus folgt durch successive Berechnung:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \xi^4 e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}} d\xi = \frac{3}{2} \frac{1}{2} \cdot \alpha^5 \sqrt{\pi};$$

ferner

$$\left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\eta^2}{\alpha^2}} d\eta\right)^2 = \alpha^2 \pi;$$

also ist

$$\overline{\xi^4} = \frac{3}{4} \alpha^4 = 3 \left(\overline{\xi^2}\right)^2,$$

Ferner ist*)

$$\begin{aligned}
\overline{\xi^2 \eta^2} &= \frac{1}{(\alpha\sqrt{\pi})^3} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 \eta^2 e^{-\frac{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}{\alpha^2}} d\xi \, d\eta \, d\zeta \\
&= \frac{1}{(\alpha\sqrt{\pi})^3} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}} d\xi\right)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}} d\xi \\
&= \frac{1}{(\alpha\sqrt{\pi})^3} \left(\frac{1}{2} \alpha^3 \sqrt{\pi}\right)^2 \alpha \sqrt{\pi} \\
&= \frac{\alpha^4}{4} = \left(\overline{\xi^2}\right)^2.
\end{aligned}$$

§ 4.

Um aus den abgeleiteten Gleichungen Nutzen zu ziehen, müssen wir nun die Grössen $\frac{D\overline{Q}}{Dt}$, die wir durch sie auf *eine* Weise ausgedrückt haben, noch auf eine *andere* Weise, nämlich durch Untersuchung der *Stösse* auszudrücken suchen.

Wir betrachten die Bewegung zweier materieller Punkte, 1 und 2, denen wir zunächst die verschiedenen Massen m_1 und m_2 beilegen wollen, und die eine von der Entfernung r abhängige Anziehungs- oder Abstossungskraft auf einander ausüben sollen. V sei das Potential dieser Kraft, (x_1, y_1, z_1) und (x_2, y_2, z_2) seien die Oerter der Punkte zur Zeit t. Dann ist

*) Die folgende Berechnung lässt sich abkürzen durch die Ueberlegung, dass:

$$\overline{\xi^2 \eta^2} = \overline{\xi^2}\, \overline{\eta^2} = \overline{\xi^2}\, \overline{\xi^2}. \quad \text{D. H.}$$

$$m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} = \frac{\partial V}{\partial x_1},$$
$$m_1 \frac{d^2 y_1}{dt^2} = \frac{\partial V}{\partial y_1},$$
$$m_1 \frac{d^2 z_1}{dt^2} = \frac{\partial V}{\partial z_1},$$
$$m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} = \frac{\partial V}{\partial x_2} = -\frac{\partial V}{\partial x_1}.$$
$$m_2 \frac{d^2 y_2}{\partial t^2} = \frac{\partial V}{\partial y_2} = -\frac{\partial V}{\partial y_1},$$
$$m_2 \frac{d^2 z_2}{dt^2} = \frac{\partial V}{\partial z_2} = -\frac{\partial V}{\partial z_1}.$$

Hieraus folgt

$$m_1 x_1 + m_2 x_2 = \alpha t + \alpha',$$
$$m_1 y_1 + m_2 y_2 = \beta t + \beta',$$
$$m_1 z_1 + m_2 z_2 = \gamma t + \gamma'.$$

Das sind die Sätze von der Bewegung des Schwerpunktes. Wir setzen ferner

$$x_2 - x_1 = x,$$
$$y_2 - y_1 = y,$$
$$z_2 - z_1 = z,$$

also

$$x^2 + y^2 + z^2 = r^2.$$

x, y, z sind die relativen Coordinaten von 2 gegen 1; wir können sie, um die Vorstellung zu erleichtern, ansehen als die absoluten Coordinaten eines Punktes.

Dann kommt

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \frac{\partial V}{\partial x} = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \frac{dV}{dr} \frac{x}{r}$$
$$\frac{d^2 y}{dt^2} = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \frac{\partial V}{\partial y} = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \frac{dV}{dr} \frac{y}{r}$$
$$\frac{d^2 z}{dt^2} = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \frac{\partial V}{\partial z} = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \frac{dV}{dr} \frac{z}{r}.$$

Hieraus folgt

$$y \frac{dz}{dt} - z \frac{dy}{dt} = g',$$
$$z \frac{dx}{dt} - x \frac{dz}{dt} = g'',$$
$$x \frac{dy}{dt} - y \frac{dx}{dt} = g'''.$$

Das sind die Flächensätze.

§ 5.

Wir nennen in einem neuen Coordinatensystem*) mit dem Anfangspunkte des alten a, b, c die Coordinaten des Punktes, dessen

*) Mit festen Achsenrichtungen. D. H.

Coordinaten im alten x, y, z sind; es bleiben diese Gleichungen dann richtig, wenn wir a, b, c an Stelle von x, y, z setzen und den Constanten g', g'', g''' andere Werthe geben. Das System der a, b, c bestimmen wir so, dass erstens für $t = 0$

$$c = 0$$

und

$$\frac{dc}{dt} = 0$$

ist; dann wird

$$b\frac{dc}{dt} - c\frac{db}{dt} = 0,$$

$$c\frac{da}{dt} - a\frac{dc}{dt} = 0,$$

$$a\frac{db}{dt} - b\frac{da}{dt} = g,$$

d. h. (durch Multiplication der Gleichungen mit a, b, c und Addition)

$$gc = 0,$$

also immer

$$c = 0.$$

Die Bahn ist also eine *Ebene*, und zwar die ab Ebene.

Es soll zweitens für $t = 0$ sein:

$$\frac{db}{dt} = 0,$$

$$b > 0,$$

$$a > 0,$$

$$\frac{da}{dt} < 0, \qquad \text{also } g > 0.$$

Da $a^2 + b^2 = r^2$, so können wir setzen

$$a = r\cos\vartheta,$$

$$b = r\sin\vartheta,$$

$$da = \cos\vartheta\, dr - r\sin\vartheta\, d\vartheta,$$

$$db = \sin\vartheta\, dr + r\cos\vartheta\, d\vartheta,$$

woraus folgt

$$r^2 d\vartheta = g\,dt;$$

mithin wächst ϑ mit t.

Wir haben ferner durch Integration der Bewegungsgleichungen auf voriger Seite:

$$2\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} V + h^2 = \frac{dx^2 + dy^2 + dz^2}{dt^2}$$

$$= \frac{da^2 + db^2}{dt^2} = \frac{dr^2 + r^2 d\vartheta^2}{dt^2};$$

das ist der Satz von der lebendigen Kraft. Damit ist das Problem der Bewegung der Punkte auf Quadraturen zurückgeführt.

§ 6.

Es ist ϑ durch r auszudrücken durch

$$d\vartheta = \frac{g\,dr}{\pm\sqrt{r^4\left(2\frac{m_1+m_2}{m_1 m_2}V+h^2\right)-g^2r^2}}.$$

Nun wollen wir annehmen, dass für $t=0$ r als unendlich zu betrachten ist*); ist die in V vorkommende additive Constante so bestimmt, dass V für $r=\infty$ verschwindet, so wird

$$h^2=\left(\frac{da}{dt}\right)^2$$

für $t=0$, also h reell; wir nehmen es (was wir dürfen) als positiv an; es ist, wenn ξ_1, η_1, ζ_1, ξ_2, η_2, ζ_2 die Componenten**) der Geschwindigkeiten sind:

$$h=\sqrt{(\xi_2-\xi_1)^2+(\eta_2-\eta_1)^2+(\zeta_2-\zeta_1)^2}$$

für $t=0$ und auch

$$h=-\frac{da}{dt}$$

für $t=0$. Setzen wir noch $b=b_0$ für $t=0$, so wird damit:

$$g=b_0 h$$

und daher

$$\vartheta=\int\limits_\infty^r\frac{b_0 h\,dr}{\pm\sqrt{r^4\left(2\frac{m_1+m_2}{m_1 m_2}V+h^2\right)-b_0^2h^2r^2}};$$

die untere Grenze haben wir ∞ gesetzt und dadurch ausgedrückt, dass für $t=0$, d. h. $r=\infty$, ϑ verschwindet, was der Fall sein muss, wenn die beiden Moleküle aus unendlicher Entfernung in endliche kommen sollen.***) Für hinreichend kleine Werthe von t ist der Quadratwurzel das negative Zeichen zu geben, weil r anfangs abnimmt und ϑ immer wächst, wenn t wächst. Wird r gleich einer *einfachen* Wurzel der Gleichung

$$r^4\left(2\frac{m_1+m_2}{m_1 m_2}V+h^2\right)-b_0^2h^2r^2=0,$$

so muss hier das Vorzeichen der Quadratwurzel wechseln, weil von da ab r mit t wachsen muss.†) Im Laufe der Zeit wächst dann r wieder bis ∞. Dadurch werde schliesslich aus ϑ ϑ'; dann ist††)

---

*) Im Verhältniss zum Radius einer Wirkungssphäre. D. H.

**) In Bezug auf das ursprüngliche, ruhende Coordinatensystem. D. H.

***) D. h. die Moleküle müssen gerade aufeinander zufliegen. Denn sonst würden sie in einer Entfernung aneinander vorbeigehen, die unendlich gross ist im Verhältniss zum Radius einer Wirkungssphäre. D. H.

†) Denn die Quadratwurzel muss für alle Zeiten reell bleiben. D. H.

††) Der Winkel ϑ' misst die Ablenkung, welche die Richtung der relativen Geschwindigkeit der beiden Moleküle durch den Zusammenstoss erfährt. D. H.

$$\vartheta' = 2\int\limits_r^\infty \frac{b_0 h\, dr}{\sqrt{r^4\left(2\,\frac{m_1+m_2}{m_1 m_2}\,V + h^2\right) - b_0^2 h^2 r^2}},$$

wo die Quadratwurzel positiv zu nehmen ist und r die grösste Wurzel der angegebenen Gleichung bedeutet.

Hat diese Gleichung aber keine reellen Wurzeln, so wechselt die Quadratwurzel garnicht ihr Vorzeichen, r nimmt unbegrenzt ab und die beiden materiellen Punkte fallen schliesslich zusammen.

§ 7.

Aus einem später anzugebenden Grunde (vgl. unten § 10 und 18. Vorlesung § 1) wollen wir

$$V = -\,m_1 m_2 \frac{K}{4}\,\frac{1}{r^4}$$

annehmen; das entspricht nach den Gleichungen S. 178 einer Abstossungskraft, die proportional mit $\frac{1}{r^5}$ ist, wenn K positiv, einer Anziehungskraft, die auch mit $\frac{1}{r^5}$ proportional ist, wenn K negativ. Die fragliche Gleichung ist dann

$$r^4 - b_0^2 r^2 = \frac{m_1+m_2}{2}\,\frac{K}{h^2},$$

d. h.

$$r^2 = \frac{b_0^2}{2} \pm \sqrt{\frac{b_0^4}{4} + \frac{m_1+m_2}{2}\,\frac{K}{h^2}}.$$

Ist K positiv, so ist *einer* der hierdurch dargestellten Werthe von r immer reell und positiv, die beiden Moleküle entfernen sich also immer wieder von einander; ist K aber negativ und

$$-\,(m_1+m_2)\,K > \frac{h^2 b_0^4}{2},$$

so ist keiner von den Werthen von r reell und die Moleküle stürzen schliesslich in einander. Wir nehmen aus diesem Grunde K positiv an.

Setzen wir

$$x = \frac{b_0}{r}$$

und

$$\alpha = b_0 \sqrt{h}\,\sqrt[4]{\frac{1}{(m_1+m_2)\,K}},$$

so wird

$$\vartheta' = 2\int\limits_0^x \frac{dx}{\sqrt{1 - x^2 - \frac{x^4}{2\alpha^4}}},$$

wo die Grenze x die positive, reelle Wurzel der Gleichung ist:*)

$$1 - x^2 - \frac{x^4}{2\alpha^4} = 0.$$

Es hängt hiernach ϑ' von der *einen* Variabeln α ab, die selbst proportional mit $b_0 \sqrt{h}$ ist; es ist ϑ' ein ganzes elliptisches Integral erster Gattung, dessen Modul durch α bestimmt ist.

Aus ϑ' finden wir zunächst die Werthe von $\frac{da}{dt}$ und $\frac{db}{dt}$ nach dem Stosse; hier ist $r\frac{d\vartheta}{dt} = 0$, obwohl r unendlich gross ist, da $r\frac{d\vartheta}{dt} = \frac{g}{r}$, und daher nach den Gleichungen S. 179

$$\frac{da}{dt} = \cos\vartheta' \frac{dr}{dt},$$
$$\frac{db}{dt} = \sin\vartheta' \frac{dr}{dt},$$

oder, da nach dem Satze von der lebendigen Kraft *nach* dem Stosse:

$$\frac{dr}{dt} = +h,$$
$$\frac{da}{dt} = h\cos\vartheta',$$
$$\frac{db}{dt} = h\sin\vartheta'.$$

Allgemein haben wir nun nach S. 179 die Transformationsformeln:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{da}{dt}\cos(xa) + \frac{db}{dt}\cos(xb),$$
$$\frac{dy}{dt} = \frac{da}{dt}\cos(ya) + \frac{db}{dt}\cos(yb),$$
$$\frac{dz}{dt} = \frac{da}{dt}\cos(za) + \frac{db}{dt}\cos(zb).$$

§ 8.

Die Werthe von $\frac{dx}{dt}$, $\frac{dy}{dt}$, $\frac{dz}{dt}$ vor dem Stosse nennen wir ξ, η, ζ, nach dem Stosse ξ', η', ζ' und berechnen mittelst der letzten Gleichungen ξ', η', ζ' aus ξ, η, ζ. Es sind $\cos(xa)$, $\cos(ya)$, $\cos(za)$ dann gegeben durch**)

$$\xi = -h\cos(xa),$$
$$\eta = -h\cos(ya),$$
$$\zeta = -h\cos(za).$$

*) Eine andere Wurzel ist negativ, die beiden letzten imaginär. D. H.

**) Ergiebt sich durch Einsetzen der Werthe, die für $t = 0$ gelten. D. H.

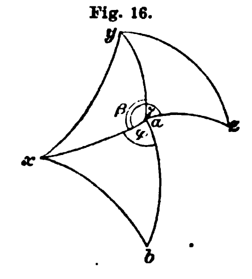
Wir setzen ferner:*)

$$\cos(xb) = \sin(xa)\cos\varphi \quad , \quad (\varDelta\, xab),$$
$$\cos(yb) = \sin(ya)\cos(\varphi + \beta), \quad (\varDelta\, yab),$$
$$\cos(zb) = \sin(za)\cos(\varphi + \gamma), \quad (\varDelta\, zab),$$

mit der Bestimmung, dass (xa), (ya), (za) zwischen 0 und π liegen, ihre sin also positiv sind. Dabei ist:

$$0 = \cos(xa)\cos(ya) + \sin(xa)\sin(ya)\cos\beta, \quad (\varDelta\, xya),$$
$$0 = \cos(xa)\cos(za) + \sin(xa)\sin(za)\cos\gamma, \quad (\varDelta\, xza).$$

Folglich durch Benutzung der gefundenen Werthe von (xa), (ya) und (za):



$$0 = \xi\eta + \sqrt{h^2 - \xi^2}\sqrt{h^2 - \eta^2}\cos\beta,$$
$$0 = \xi\zeta + \sqrt{h^2 - \xi^2}\sqrt{h^2 - \zeta^2}\cos\gamma,$$

d. h.

$$\cos\beta = -\frac{\xi\eta}{\sqrt{h^2 - \xi^2}\sqrt{h^2 - \eta^2}},$$
$$\cos\gamma = -\frac{\xi\zeta}{\sqrt{h^2 - \xi^2}\sqrt{h^2 - \zeta^2}},$$

und es wird, wenn man nun in die obigen Coordinatentransformationsformeln die Werthe einsetzt, welche *nach* dem Stoss gelten:**)

$$\xi' = -\xi\cos\vartheta' + \sqrt{h^2 - \xi^2}\sin\vartheta'\cos\varphi \quad ,$$
$$\eta' = -\eta\cos\vartheta' + \sqrt{h^2 - \eta^2}\sin\vartheta'\cos(\varphi + \beta),$$
$$\zeta' = -\zeta\cos\vartheta' + \sqrt{h^2 - \zeta^2}\sin\vartheta'\cos(\varphi + \gamma).$$

Nun führen wir mit entsprechender Bedeutung (vgl. S. 180) die Zeichen ξ_1, ξ_2, ξ_1', ξ_2', ... ein; dann ist nach den Schwerpunktssätzen

$$m_1\xi_1' + m_2\xi_2' = m_1\xi_1 + m_2\xi_2.$$

Aber es ist:

$$\xi_1' - \xi_2' = -\xi',$$
$$\xi_1 - \xi_2 = -\xi.$$

Folglich mit Elimination von ξ_2 und ξ_2':

$$\xi_1' = \xi_1 - \frac{m_2}{m_1 + m_2}(\xi' - \xi)$$

und, wenn man die Indices 1 und 2 vertauscht und $-\xi$, $-\xi'$ für ξ, ξ' schreibt:

*) Die Bedeutung der Winkel φ, β, γ ergiebt sich aus der Berücksichtigung bekannter Formeln der sphärischen Trigonometrie, wie aus Fig. 16 ersichtlich. Hierbei sind die Dreiecksseiten $(xy) = (yz) = (zx) = (ab) = \frac{\pi}{2}$. D. H.

**) Hierbei ist zu beachten, dass die Winkel (xa) u. s. w. für alle Zeiten constant sind. D. H.

$$\xi_2' = \xi_2 + \frac{m_1}{m_1+m_2}(\xi' - \xi).$$

Hieraus folgt:

$$\xi_1' = \xi_1 + \frac{m_2}{m_1+m_2}\left(2\cos^2\frac{\vartheta'}{2}\,\xi - \sqrt{h^2-\xi^2}\sin\vartheta'\cos\varphi\right),$$

$$\eta_1' = \eta_1 + \frac{m_2}{m_1+m_2}\left(2\cos^2\frac{\vartheta'}{2}\,\eta - \sqrt{h^2-\eta^2}\sin\vartheta'\cos(\varphi+\beta)\right),$$

$$\zeta_1' = \zeta_1 + \frac{m_2}{m_1+m_2}\left(2\cos^2\frac{\vartheta'}{2}\,\zeta - \sqrt{h^2-\zeta^2}\sin\vartheta'\cos(\varphi+\gamma)\right).$$

Es hängen hiernach die geänderten Geschwindigkeiten ξ_1', η_1', ζ_1' ab von ξ_1, η_1, ζ_1 und ξ_2, η_2, ζ_2 (nämlich von ξ, η, ζ) und von φ und b_0.*) Von a_0 (dem Anfangswerthe von a) hängen sie nicht ab; sein Werth bedingt aber den Augenblick des Zusammenstosses; dieser findet statt zur Zeit**)

$$t = \frac{a_0}{h}.$$

In dem Zeitelement von t bis $t + dt$ werden also die Geschwindigkeitscomponenten ξ_1, η_1, ζ_1 übergehen in jene ξ_1', η_1', ζ_1', falls in dem Raume, in dem a_0 von ht bis $ht + hdt$, b_0 von b_0 bis $b_0 + db_0$, φ von φ bis $\varphi + d\varphi$ wächst,***) ein Molekül liegt, dessen Geschwindigkeiten ξ_2, η_2, ζ_2 sind. Dieser Raum†) hat das Volumen

$$h\,dt\,b_0\,db_0\,d\varphi.$$

§ 9.

Wir stellen uns nun der Reihe nach die Moleküle in der von vorneherein gewählten Volumeneinheit vor, deren Geschwindigkeiten dem Gebiete $d\xi_1$, $d\eta_1$, $d\zeta_1$ angehören; ihre Zahl ist bei der gewählten Bezeichnung

$$f_1(\xi_1, \eta_1, \zeta_1)\,d\xi_1\,d\eta_1\,d\zeta_1.$$

Wir betrachten jedes von diesen Molekülen als das Molekül 1 und sehen zu, ob in dem entsprechenden Raume

$$h\,dt\,b_0\,db_0\,d\varphi$$

ein Molekül 2 vorhanden ist, dessen Geschwindigkeiten in dem Gebiete $d\xi_2$, $d\eta_2$, $d\zeta_2$ liegen. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein solches Molekül vorhanden ist, ist für jeden einzelnen Fall††)

---

*) Denn ϑ' ist nach S. 181 durch b_0 und h bestimmt, wobei $h^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$, und β und γ sind durch die Gleichungen S. 183 gegeben. D. H.

**) Da a_0 unendlich gross ist im Verhältniss zum Radius einer Wirkungssphäre und auch im Verhältniss zu b_0. D. H.

***) zur Zeit $t = 0$. D. H.

†) Ein unendlich kleines rechtwinkliges Parallelepiped, dessen Kanten hdt, db_0 und $b_0 d\varphi$ sind. D. H.

††) Die Functionen f sind in diesem und in dem vorigen Ausdruck mit verschiedenen Indices versehen, um den Fall mit zu umfassen, dass die zusammen-

$$= h\, dt\, b_0\, db_0\, d\varphi\, f_2(\xi_2, \eta_2, \zeta_2)\, d\xi_2\, d\eta_2\, d\zeta_2;$$

daher die Zahl der Fälle, in denen ein Molekül 2 der bezeichneten Art angetroffen wird, im Ganzen

$$= f_1(\xi_1, \eta_1, \zeta_1)\, d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1\, f_2(\xi_2, \eta_2, \zeta_2)\, d\xi_2\, d\eta_2\, d\zeta_2\, h\, dt\, b_0\, db_0\, d\varphi$$

$$= a.$$

Nun sei wieder Q eine Function von ξ_1, η_1, ζ_1 und*)

$$N_1 \overline{Q} = \iiint_{-\infty}^{+\infty} Q\, f_1(\xi_1, \eta_1, \zeta_1)\, d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1;$$

es handelt sich dann darum,

$$N_1 \frac{D_2 \overline{Q}}{D_2 t}\, dt$$

zu finden,**) d. h. den Zuwachs, den das Integral $N_1 \overline{Q}$ durch Stösse mit den Molekülen zweiter Art im Zeitintervall dt erleidet. Es sei Q' dieselbe Function von $\xi_1', \eta_1', \zeta_1'$, wie Q von ξ_1, η_1, ζ_1; durch jeden der Stösse, deren Zahl wir a genannt haben, wird das Integral $N_1 \overline{Q}$ um $Q' - Q$ vergrössert; der Theil von $N_1 \frac{D\overline{Q}}{Dt}$, der von diesen a Stössen herrührt, ist daher

$$(Q' - Q) f_1(\xi_1, \eta_1, \zeta_1)\, d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1\, f_2(\xi_2, \eta_2, \zeta_2)\, d\xi_2\, d\eta_2\, d\zeta_2\, h\, b_0\, db_0\, d\varphi.$$

Wir erhalten $N_1 \frac{D_2 \overline{Q}}{D_2 t}$ selbst, wenn wir diesen Ausdruck integriren in Bezug auf

φ	von	0	bis 2π,
b_0		0	∞,
ξ_2, η_2, ζ_2		$-\infty$	$+\infty$,
ξ_1, η_1, ζ_1		$-\infty$	$+\infty$.

Aehnlich findet sich $\frac{D_1 \overline{Q}}{D_1 t}$.

---

stossenden Moleküle verschiedener Natur sind. Findet der Stoss zwischen zwei gleichartigen Molekülen statt, so werden f_2 und f_1 identisch. D. H.

*) N_1 ist die Zahl der Moleküle erster Art in der Volumeneinheit. D.

**) Hierbei ist gesetzt:

$$\frac{D\overline{Q}}{Dt} = \frac{D_1 \overline{Q}}{D_1 t} + \frac{D_2 \overline{Q}}{D_2 t} + \cdots$$

indem unterschieden wird, ob der Zusammenstoss mit einem Molekül erster, zweiter . . . Art erfolgt. Durch die Untersuchung des zweiten Gliedes allein wird offenbar zugleich die Erledigung des allgemeinen Falles ermöglicht. D. H.

§ 10.

Wir wollen diese Integrationen zunächst ausführen, indem wir

$$Q = \xi_1$$

setzen. Dann ist:

$$Q' - Q = \xi_1' - \xi_1$$

und nach S. 184

$$= \frac{m_2}{m_1 + m_2}\left(2 \cos^2 \frac{\vartheta'}{2} (\xi_2 - \xi_1) - \sqrt{h^2 - \xi^2} \sin \vartheta' \cos \varphi\right).$$

Die Ausführung der Integration nach φ ergiebt

$$4\pi \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cos^2 \frac{\vartheta'}{2} (\xi_2 - \xi_1).$$

Die nach b_0 erfordert die Bildung von

$$\int_0^\infty h\, b_0\, db_0 \cos^2 \frac{\vartheta'}{2};$$

wir haben aber S. 181 gesehen, dass ϑ' eine Function von α ist, wo

$$\alpha = \sqrt{h}\, b_0 \sqrt[4]{\frac{1}{(m_1 + m_2) K}};$$

durch Einführung von α wird also:

$$\int_0^\infty h\, b_0\, db_0 \cos^2 \frac{\vartheta'}{2} = \sqrt{(m_1 + m_2) K} \int_0^\infty \alpha\, d\alpha \cos^2 \frac{\vartheta'}{2}.$$

Das nach α zu nehmende Integral ist leicht numerisch zu berechnen; die Integration nach b_0 ist also ausführbar, so dass $h = \sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}$ in dem Resultate verschwindet; das ist *nur* der Fall bei dem von uns für die Molekularkräfte angenommenen Gesetze. Maxwell*) hat berechnet

$$4\pi \int_0^\infty \alpha\, d\alpha \cos^2 \frac{\vartheta'}{2} = 2{,}6595 = A_1.$$

Hiernach ist

$$\iint (Q' - Q)\, h\, b_0\, db_0\, d\varphi = A_1 \sqrt{\frac{K}{m_1 + m_2}}\, m_2 (\xi_2 - \xi_1).$$

Die Integrationen nach $\xi_1, \eta_1, \zeta_1, \xi_2, \eta_2, \zeta_2$ lassen sich nun unmittelbar durch Einführung der Mittelwerthe bewirken. Nach der Definition der Functionen f_1 und f_2 ist ja:

$$\int f_1 (\xi_1, \eta_1, \zeta_1)\, d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1 = N_1,$$

$$\int f_2 (\xi_2, \eta_2, \zeta_2)\, d\xi_2\, d\eta_2\, d\zeta_2 = N_2,$$

$$\int \xi_1 f_1 (\xi_1, \eta_1, \zeta_1)\, d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1 = \overline{\xi_1}\, N_1,$$

$$\int \xi_2 f_2 (\xi_2, \eta_2, \zeta_2)\, d\xi_2\, d\eta_2\, d\zeta_2 = \overline{\xi_2}\, N_2.$$

*) Phil. Mag. *35*, p. 144, 1868.

So findet man für $Q = \xi_1$:

$$N_1 \frac{D_2 \overline{\xi_1}}{D_2 t} = N_1 \, N_2 \, A_1 \sqrt{\frac{K}{m_1 + m_2}} \, m_2 \, (\overline{\xi_2} - \overline{\xi_1}),$$

oder, wenn wieder:

$$\overline{\xi_1} = u_1,$$
$$\overline{\xi_2} = u_2,$$
$$N_2 \, m_2 = \mu_2$$

gesetzt wird:

$$\frac{D_2 \overline{\xi_1}}{D_2 t} = A_1 \sqrt{\frac{K}{m_1 + m_2}} \, \mu_2 \, (u_2 - u_1).$$

Ebenso ist

$$\frac{D_1 \overline{\xi_2}}{D_1 t} = A_1 \sqrt{\frac{K}{m_1 + m_2}} \, \mu_1 \, (u_1 - u_2),$$

$$\frac{D_1 \overline{\xi_1}}{D_1 t} = 0, \text{*)}$$

$$\frac{D_2 \overline{\xi_2}}{D_2 t} = 0.$$

Aehnliche Gleichungen gelten für die der y Achse und der z Achse parallelen Geschwindigkeitscomponenten.

§ 11.

Wir setzen nun für Q gewisse Functionen zweiten und dritten Grades von ξ_1, η_1, ζ_1; wir wollen uns dabei aber auf die Betrachtung eines *einfachen* Gases beschränken.**)

Wir setzen zunächst

$$Q = \xi_1^2.$$

Dann ist, da nach S. 184 hier:

$$\xi_1' = \xi_1 + \xi \cos^2 \frac{\vartheta'}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{h^2 - \xi^2} \sin \vartheta' \cos \varphi,$$

$$\int_0^{2\pi} (\xi_1'^2 - \xi_1^2) \, d\varphi = 2\pi \left(2 \xi \xi_1 \cos^2 \frac{\vartheta'}{2} + \xi^2 \cos^4 \frac{\vartheta'}{2} + \frac{1}{8} (h^2 - \xi^2) \sin^2 \vartheta' \right),$$

oder, da

$$\cos^4 \frac{\vartheta'}{2} = \cos^2 \frac{\vartheta'}{2} - \frac{1}{4} \sin^2 \vartheta',$$

$$\int_0^{2\pi} (\xi_1'^2 - \xi_1^2) \, d\varphi = 2\pi \left(\xi (\xi + 2\xi_1) \cos^2 \frac{\vartheta'}{2} + \frac{1}{8} (h^2 - 3\xi^2) \sin^2 \vartheta' \right)$$

$$= \frac{\pi}{4} \left(8 (\xi_2^2 - \xi_1^2) \cos^2 \frac{\vartheta'}{2} + ((\eta_2 - \eta_1)^2 + (\zeta_2 - \zeta_1)^2 - 2(\xi_2 - \xi_1)^2) \sin^2 \vartheta' \right).$$

*) D. h. durch die Zusammenstösse von Molekülen gleicher Art wird der Mittelwerth der Geschwindigkeitscomponenten dieser Moleküle nicht geändert, wie natürlich. D. H.

**) Also wird $m_1 = m_2 = m$, ferner f_1 und f_2 identisch, im Folgenden mit f bezeichnet. D. H.

Nun hat man mit $h\, b_0\, db_0$ zu multipliciren und von $b_0 = 0$ bis $b_0 = \infty$ zu integriren. Man erhält dann die Summe zweier Glieder, von denen in dem ersten das schon S. 186 betrachtete Integral

$$\int_0^\infty h b_0\, db_0 \cos^2 \frac{\vartheta'}{2},$$

in dem anderen das Integral

$$\int_0^\infty h b_0\, db_0 \sin^2 \vartheta' = \sqrt{2mK} \int_0^\infty \alpha\, d\alpha \sin^2 \vartheta'$$

vorkommt. Maxwell*) hat berechnet:

$$\pi \int_0^\infty \alpha\, d\alpha \sin^2 \vartheta' = A_2 = 1{,}3682.$$

Multiplicirt man mit

$$f(\xi_1, \eta_1, \zeta_1)\, d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1 \quad f(\xi_2, \eta_2, \zeta_2)\, d\xi_2\, d\eta_2\, d\zeta_2$$

und integrirt von $-\infty$ bis $+\infty$, so treten wieder die Mittelwerthe auf; da hier $\overline{\xi_2^2} = \overline{\xi_1^2}$ ist, so verschwindet das erste von den beiden genannten Gliedern und man erhält den gesuchten Werth:**)

$$\frac{D\overline{\xi_1^2}}{Dt} = A_2 \frac{1}{2} \sqrt{\frac{mK}{2}}\, N\left(\overline{\eta_2^2} + \overline{\eta_1^2} - 2\overline{\eta_2}\,\overline{\eta_1} + \overline{\zeta_2^2} + \overline{\zeta_1^2} - 2\overline{\zeta_2}\,\overline{\zeta_1} - 2\overline{\xi_2^2} - 2\overline{\xi_1^2} + 4\overline{\xi_2}\,\overline{\xi_1}\right)$$

$$= A_2 \sqrt{\frac{K}{2m}}\, \mu \left(\overline{\eta_1^2} + \overline{\zeta_1^2} - 2\overline{\xi_1^2} - (\overline{\eta_1}\,\overline{\eta_1} + \overline{\zeta_1}\,\overline{\zeta_1} - 2\overline{\xi_1}\,\overline{\xi_1})\right).$$

§ 12.

Nun setzen wir

$$Q = \xi_1 \eta_1.$$

Den Werth $\frac{D\overline{\xi_1 \eta_1}}{Dt}$ kann man entweder direct, nach dem obigen Verfahren, oder auch aus dem Werthe von $\frac{D\overline{\xi_1^2}}{Dt}$ folgendermaassen finden.

Man führe ein neues Coordinatensystem ein, so dass (bei Fortlassung des Index 1)

$$\xi = \xi'\alpha_1 + \eta'\beta_1 + \zeta'\gamma_1,$$
$$\eta = \xi'\alpha_2 + \eta'\beta_2 + \zeta'\gamma_2,$$
$$\zeta = \xi'\alpha_3 + \eta'\beta_3 + \zeta'\gamma_3,$$

und führe auf beiden Seiten der Gleichung für $\frac{D\overline{\xi_1^2}}{Dt}$ mit Hülfe dieser

*) l. c.

**) Die Klammer rechts ist die Entwicklung des Ausdrucks:

$$\overline{(\eta_2 - \eta_1)^2} + \overline{(\zeta_2 - \zeta_1)^2} - 2\,\overline{(\xi_2 - \xi_1)^2}. \qquad \text{D. H.}$$

Gleichungen ξ', η', ζ' an Stelle von ξ, η, ζ ein. Vorher transformiren wir die genannte Gleichung in folgende:

$$\frac{D\overline{\xi^2}}{Dt} = A_2\sqrt{\frac{K}{2m}}\,\mu\,\{\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2}-(\overline{\xi\xi}+\overline{\eta\eta}+\overline{\zeta\zeta})-3(\overline{\xi^2}-\overline{\xi\xi})\}.$$

Sie wird dann

$$\frac{D\overline{\xi'^2}}{Dt}\alpha_1^2+\frac{D\overline{\eta'^2}}{Dt}\beta_1^2+\frac{D\overline{\zeta'^2}}{Dt}\gamma_1^2+2\frac{D\overline{\eta'\zeta'}}{Dt}\beta_1\gamma_1$$
$$+2\frac{D\overline{\zeta'\xi'}}{Dt}\gamma_1\alpha_1+2\frac{D\overline{\xi'\eta'}}{Dt}\alpha_1\beta_1$$
$$= A_2\sqrt{\frac{K}{2m}}\,\mu\Big[\overline{\xi'^2}+\overline{\eta'^2}+\overline{\zeta'^2}-(\overline{\xi'\xi'}+\overline{\eta'\eta'}+\overline{\zeta'\zeta'})$$
$$-3\Big\{(\overline{\xi'^2}-\overline{\xi'\xi'})\alpha_1^2+(\overline{\eta'^2}-\overline{\eta'\eta'})\beta_1^2+(\overline{\zeta'^2}-\overline{\zeta'\zeta'})\gamma_1^2$$
$$+2(\overline{\eta'\zeta'}-\overline{\eta'\zeta'})\beta_1\gamma_1+2(\overline{\zeta'\xi'}-\overline{\zeta'\xi'})\gamma_1\alpha_1+2(\overline{\xi'\eta'}-\overline{\xi'\eta'})\alpha_1\beta_1\Big\}\Big].$$

Daraus folgt unter Anderem:*)

$$\frac{D\overline{\xi_1\eta_1}}{Dt} = -A_2\sqrt{\frac{K}{2m}}\,\mu\,3(\overline{\xi_1\eta_1}-\overline{\xi_1\eta_1}),$$

wo die Striche fortgelassen sind und der Index 1 wieder eingesetzt ist.

§ 13.

Wir setzen endlich

$$Q = \xi_1(\xi_1^2+\eta_1^2+\zeta_1^2).$$

Nach S. 184 ist wieder:

$$\xi_1' = \xi_1+\xi\cos^2\frac{\vartheta'}{2}-\frac{1}{2}\sqrt{h^2-\xi^2}\sin\vartheta'\cos\varphi\quad,$$
$$\eta_1' = \eta_1+\eta\cos^2\frac{\vartheta'}{2}-\frac{1}{2}\sqrt{h^2-\eta^2}\sin\vartheta'\cos(\varphi+\beta),$$
$$\zeta_1' = \zeta_1+\zeta\cos^2\frac{\vartheta'}{2}-\frac{1}{2}\sqrt{h^2-\zeta^2}\sin\vartheta'\cos(\varphi+\gamma),$$

wobei:

$$\cos\beta = -\frac{\xi\eta}{\sqrt{h^2-\xi^2}\sqrt{h^2-\eta^2}},$$
$$\cos\gamma = -\frac{\xi\zeta}{\sqrt{h^2-\xi^2}\sqrt{h^2-\zeta^2}}.$$

Man findet dann zunächst, zum Zwecke der Berechnung von Q':

$$\xi_1'^2+\eta_1'^2+\zeta_1'^2 = \Big(\xi_1+\xi\cos^2\frac{\vartheta'}{2}\Big)^2+\Big(\eta_1+\eta\cos^2\frac{\vartheta'}{2}\Big)^2+\Big(\zeta_1+\zeta\cos^2\frac{\vartheta'}{2}\Big)^2$$
$$+\frac{1}{4}\sin^2\vartheta'\big((h^2-\xi^2)\cos^2\varphi+(h^2-\eta^2)\cos^2(\varphi+\beta)+(h^2-\zeta^2)\cos^2(\varphi+\gamma)\big)$$
$$-\sin\vartheta'\Big(\Big(\xi_1+\xi\cos^2\frac{\vartheta'}{2}\Big)\sqrt{h^2-\xi^2}\cos\varphi+\Big(\eta_1+\eta\cos^2\frac{\vartheta'}{2}\Big)\sqrt{h^2-\eta^2}\cos(\varphi+\beta)$$
$$+\Big(\zeta_1+\zeta\cos^2\frac{\vartheta'}{2}\Big)\sqrt{h^2-\zeta^2}\cos(\varphi+\gamma)\Big).$$

*) Da die Coefficienten von $\alpha_1\beta_1$ auf beiden Seiten der Gleichung einander gleich sein müssen. D. H.

Benutzt man nun die Relationen

$$\int_0^{2\pi} \cos\varphi \, d\varphi = 0,$$

$$\int_0^{2\pi} \cos(\varphi + \beta) \, d\varphi = 0,$$

$$\int_0^{2\pi} \cos\varphi \, \cos(\varphi + \beta) \, d\varphi = \pi \cos\beta,$$

$$\int_0^{2\pi} \cos^2(\varphi + \beta) \, d\varphi = \pi,$$

$$\int_0^{2\pi} \cos\varphi \cos^2(\varphi + \beta) \, d\varphi = 0,$$

$$h^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2,$$

so findet man hieraus:

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \xi_1' (\xi_1'^2 + \eta_1'^2 + \zeta_1'^2) \, d\varphi$$

$$= \left(\xi_1 + \xi\cos^2\frac{\vartheta'}{2}\right)\left(\left(\xi_1 + \xi\cos^2\frac{\vartheta'}{2}\right)^2 + \left(\eta_1 + \eta\cos^2\frac{\vartheta'}{2}\right)^2 + \left(\zeta_1 + \zeta\cos^2\frac{\vartheta'}{2}\right)^2 + \frac{1}{4}h^2\sin^2\vartheta'\right)$$

$$+ \frac{1}{4}\sin^2\vartheta'\left(\left(\xi_1 + \xi\cos^2\frac{\vartheta'}{2}\right)(h^2 - \xi^2) - \left(\eta_1 + \eta\cos^2\frac{\vartheta'}{2}\right)\xi\eta - \left(\zeta_1 + \zeta\cos^2\frac{\vartheta'}{2}\right)\xi\zeta\right),$$

oder, da

$$\cos^4\frac{\vartheta'}{2} = \cos^2\frac{\vartheta'}{2} - \frac{1}{4}\sin^2\vartheta',$$

so ist:

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \xi_1' (\xi_1'^2 + \eta_1'^2 + \zeta_1'^2) \, d\varphi$$

$$= \left(\xi_1 + \xi\cos^2\frac{\vartheta'}{2}\right)\left(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2 + 2\left(\xi\xi_1 + \eta\eta_1 + \zeta\zeta_1 + \frac{h^2}{2}\right)\cos^2\frac{\vartheta'}{2}\right)$$

$$+ \frac{1}{4}\sin^2\vartheta'\left(h^2\xi_1 - \xi(\xi\xi_1 + \eta\eta_1 + \zeta\zeta_1)\right).$$

Mithin wird:

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}(Q'-Q)\cdot d\varphi$$

$$=\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}(\xi_1'(\xi_1'^2+\eta_1'^2+\zeta_1'^2)-\xi_1(\xi_1^2+\eta_1^2+\zeta_1^2))\,d\varphi$$

$$=((\xi+\xi_1)(h^2+2(\xi\xi_1+\eta\eta_1+\zeta\zeta_1))+\xi(\xi_1^2+\eta_1^2+\zeta_1^2))\cos^2\frac{\vartheta'}{2}$$

$$+\frac{1}{4}\sin^2\vartheta'\,(h^2(\xi_1-\xi)-3\xi(\xi\xi_1+\eta\eta_1+\zeta\zeta_1))$$

oder, da*)

$$h^2+2(\xi\xi_1+\eta\eta_1+\zeta\zeta_1)=\xi_2^2+\eta_2^2+\zeta_2^2-\xi_1^2-\eta_1^2-\zeta_1^2,$$

so wird der vorige Ausdruck:

$$(\xi_2(\xi_2^2+\eta_2^2+\zeta_2^2)-\xi_1(\xi_1^2+\eta_1^2+\zeta_1^2))\cos^2\frac{\vartheta'}{2}$$

$$+\frac{1}{4}\sin^2\vartheta'\left\{\begin{aligned}&2\xi_1(\xi_2^2+\eta_2^2+\zeta_2^2)-\xi_1(\xi_1^2+\eta_1^2+\zeta_1^2)\\&\qquad-\xi_1(\xi_1\xi_2+\eta_1\eta_2+\zeta_1\zeta_2)\\&+2\xi_2(\xi_1^2+\eta_1^2+\zeta_1^2)-\xi_2(\xi_2^2+\eta_2^2+\zeta_2^2)\\&\qquad-\xi_2(\xi_1\xi_2+\eta_1\eta_2+\zeta_1\zeta_2)\end{aligned}\right\}.$$

Indem man die übrigen Integrationen ausführt,**) findet man hieraus

$$\frac{D\,\overline{\xi_1(\xi_1^2+\eta_1^2+\zeta_1^2)}}{Dt}=A_2\sqrt{\frac{K}{2m}}\,\mu\Big(4\,\overline{\xi_1}\,\overline{(\xi_1^2+\eta_1^2+\zeta_1^2)}-2\,\overline{\xi_1(\xi_1^2+\eta_1^2+\zeta_1^2)}$$

$$-2(\overline{\xi_1}\,\overline{\xi_1^2}+\overline{\eta_1}\,\overline{\xi_1\eta_1}+\overline{\zeta_1}\,\overline{\xi_1\zeta_1})\Big).$$

---

*) Wegen $\xi=\xi_2-\xi_1,\quad \eta=\eta_2-\eta_1,\quad \zeta=\zeta_2-\zeta_1.$ D. H.

**) Die Integration nach b_0 ergiebt 2 Glieder, von denen das erste den Zahlencoefficienten A_1, das zweite den A_2 besitzt. Bei der nun folgenden Integration verschwindet das erste Glied, weil die Mittelwerthe von $\xi_2(\xi_2^2+\eta_2^2+\zeta_2^2)$ und von $\xi_1(\xi_1^2+\eta_1^2+\zeta_1^2)$ einander gleich sind. Das zweite Glied vereinfacht sich durch die Berücksichtigung der Mittelwerthe, indem z. B.

$$\overline{\xi_1\xi_2^2}=\overline{\xi_1}\,\overline{\xi_2^2}=\overline{\xi_2}\,\overline{\xi_1^2}=\overline{\xi_1}\,\overline{\xi_1^2}.$$ D. H.

Siebenzehnte Vorlesung.

Vergleichung der auf zwei verschiedenen Wegen erhaltenen Resultate. — Allgemeine Differentialgleichungen für Reibung und Wärmeleitung. — Zahlenwerthe aus Beobachtungen. — Gemenge von zwei Gasen. — Partialdrucke. — Diffusion.

§ 1.

Wir vergleichen nun die jetzt für

$$\frac{D\overline{\xi_1^2}}{Dt}, \qquad \frac{D\overline{\xi_1\eta_1}}{Dt}, \qquad \frac{D\overline{\xi_1(\xi_1^2+\eta_1^2+\zeta_1^2)}}{Dt}$$

gewonnenen Ausdrücke mit den früher abgeleiteten. Dabei geben wir den Zeichen ξ, η, ζ, die wir bei den jetzigen Rechnungen in anderer Bedeutung (S. 182) gebraucht haben, die frühere (S. 159) zurück, d. h. wir setzen

$$\xi_1 = u + \xi,$$
$$\eta_1 = v + \eta,$$
$$\zeta_1 = w + \zeta.$$

Zugleich machen wir

$$A_2\sqrt{\frac{K}{2m}} = \varkappa.$$

Wir haben dann

$$\overline{\xi_1} = u,$$
$$\overline{\eta_1} = v,$$
$$\overline{\zeta_1} = w,$$
$$\overline{\xi_1^2} = u^2 + \overline{\xi^2},$$
$$\overline{\eta_1^2} = v^2 + \overline{\eta^2},$$
$$\overline{\zeta_1^2} = w^2 + \overline{\zeta^2},$$
$$\overline{\eta_1\zeta_1} = vw + \overline{\eta\zeta},$$
$$\overline{\zeta_1\xi_1} = wu + \overline{\zeta\xi},$$
$$\overline{\xi_1\eta_1} = uv + \overline{\xi\eta},$$
$$\overline{\xi_1^3} = u^3 + 3u\overline{\xi^2} + \overline{\xi^3},$$
$$\overline{\xi_1\eta_1^2} = uv^2 + u\overline{\eta^2} + 2v\overline{\xi\eta} + \overline{\xi\eta^2},$$
$$\overline{\xi_1\zeta_1^2} = uw^2 + u\overline{\zeta^2} + 2w\overline{\xi\zeta} + \overline{\xi\zeta^2} \qquad \text{u. s. w.}$$

Dadurch werden unsere jetzt abgeleiteten Gleichungen

$$\frac{D\overline{\xi_1^2}}{Dt} = \varkappa\mu(\overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2} - 2\overline{\xi^2}),$$

$$\frac{D\overline{\xi_1\eta_1}}{Dt} = -3\varkappa\mu\,\overline{\xi\eta},$$

$$\frac{D\overline{\xi_1(\xi_1^2+\eta_1^2+\zeta_1^2)}}{Dt} = 2\varkappa\mu\Big(u(\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2}) - 3(u\overline{\xi^2}+v\overline{\xi\eta}+w\overline{\xi\zeta}) - \overline{\xi(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\Big)$$

$$= 2u\frac{D\overline{\xi_1^2}}{Dt} + 2v\frac{D\overline{\xi_1\eta_1}}{Dt} + 2w\frac{D\overline{\xi_1\zeta_1}}{Dt} - 2\varkappa\mu\,\overline{\xi(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}.$$

Ihre Vergleichung mit den früheren (S. 174 ff.) ergiebt:

$$\varkappa\mu(\overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2} - 2\overline{\xi^2}) = 2\frac{p}{\mu}\left(\frac{\partial u}{\partial x} - \frac{1}{3}\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right)\right),$$

$$3\varkappa\mu\overline{\xi\eta} = -\frac{p}{\mu}\left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}\right),$$

$$2\varkappa\mu\,\overline{\xi(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)} = -5\frac{p}{\mu}\frac{\partial\left(\frac{p}{\mu}\right)}{\partial x}.$$

Da die Factoren von $\varkappa$ auf den linken Seiten erfahrungsmässig klein sind, wie schon S. 167 bemerkt wurde, so muss $\varkappa$ sehr gross sein. Aus jeder dieser Gleichungen erhält man durch Vertauschung der Buchstaben zwei ähnliche, die wir auch gebrauchen werden, um die Gleichungen auf S. 162 und 165 zu bilden.

§ 2.

Wir definiren nun p genauer, als es bisher geschehen ist,*) durch die Gleichung

$$\mu(\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2}) = 3p.$$

Wir finden dann nach S. 165:

$$X_x = \mu\overline{\xi^2} = p - \frac{2}{3\varkappa}\frac{p}{\mu}\left(\frac{\partial u}{\partial x} - \frac{1}{3}\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right)\right),$$

$$Y_y = \mu\overline{\eta^2} = p - \frac{2}{3\varkappa}\frac{p}{\mu}\left(\frac{\partial v}{\partial y} - \frac{1}{3}\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right)\right),$$

$$Z_z = \mu\overline{\zeta^2} = p - \frac{2}{3\varkappa}\frac{p}{\mu}\left(\frac{\partial w}{\partial z} - \frac{1}{3}\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right)\right),$$

$$Y_z = \mu\overline{\eta\zeta} = -\frac{1}{3\varkappa}\frac{p}{\mu}\left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z}\right),$$

$$Z_x = \mu\overline{\zeta\xi} = -\frac{1}{3\varkappa}\frac{p}{\mu}\left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}\right),$$

$$X_y = \mu\overline{\xi\eta} = -\frac{1}{3\varkappa}\frac{p}{\mu}\left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}\right).$$

*) Denn die bisherige Definition (S. 165) bezieht sich nur auf den Fall, wo

$$\overline{\xi^2} = \overline{\eta^2} = \overline{\zeta^2}. \qquad \text{D. H.}$$

Endlich:

$$\mu\,\overline{\xi(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)} = -\frac{5}{2\varkappa}\,\frac{p}{\mu}\,\frac{\partial\left(\frac{p}{\mu}\right)}{\partial x},$$

$$\mu\,\overline{\eta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)} = -\frac{5}{2\varkappa}\,\frac{p}{\mu}\,\frac{\partial\left(\frac{p}{\mu}\right)}{\partial y},$$

$$\mu\,\overline{\zeta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)} = -\frac{5}{2\varkappa}\,\frac{p}{\mu}\,\frac{\partial\left(\frac{p}{\mu}\right)}{\partial z}.$$

Wir stellen die Differentialgleichungen, die wir hiernach haben, zusammen.

$$0 = \frac{1}{\mu}\frac{d\mu}{dt} + \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}$$

$$\mu X = \mu\frac{du}{dt} + \frac{\partial p}{\partial x} - \frac{1}{3\varkappa}\frac{p}{\mu}\left(\Delta u + \frac{1}{3}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right)\right)$$

$$\mu Y = \mu\frac{dv}{dt} + \frac{\partial p}{\partial y} - \frac{1}{3\varkappa}\frac{p}{\mu}\left(\Delta v + \frac{1}{3}\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right)\right)$$

$$\mu Z = \mu\frac{dw}{dt} + \frac{\partial p}{\partial z} - \frac{1}{3\varkappa}\frac{p}{\mu}\left(\Delta w + \frac{1}{3}\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right)\right).$$

Hier sind mit Maxwell die Glieder, welche $\frac{\partial\left(\frac{p}{\mu}\right)}{\partial x}$, $\frac{\partial\left(\frac{p}{\mu}\right)}{\partial y}$, $\frac{\partial\left(\frac{p}{\mu}\right)}{\partial z}$ enthalten, fortgelassen, d. h. die Abhängigkeit der Reibung von der Temperatur ist nicht berücksichtigt.*)

Endlich haben wir noch nach S. 164 die Gleichung:

$$\begin{aligned}0 = 3\mu\,\frac{d\left(\frac{p}{\mu}\right)}{dt} &+ 2p\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right)\\ &- \frac{4}{3\varkappa}\frac{p}{\mu}\left(\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)^2\right) + \frac{4}{9\varkappa}\frac{p}{\mu}\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right)^2\\ &- \frac{2}{3}\frac{p}{\varkappa\mu}\left(\left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}\right)^2\right)\\ &- \frac{5}{2\varkappa}\left(\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{p}{\mu}\frac{\partial\left(\frac{p}{\mu}\right)}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{p}{\mu}\frac{\partial\left(\frac{p}{\mu}\right)}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{p}{\mu}\frac{\partial\left(\frac{p}{\mu}\right)}{\partial z}\right)\right).\end{aligned}$$

§ 3.

Wir haben bis jetzt die Gasmasse uns als unbegrenzt gedacht; bei Versuchen ist sie mit festen Körpern, die ruhen oder sich bewegen, in Berührung; wir nehmen an, dass die Differentialgleichungen bis zu der Oberfläche gelten; an dieser sind dann gewisse Grenzbedingungen zu erfüllen. Als solche werden wir annehmen, dass

---

*) Denn $\frac{p}{\mu}$ hängt ausschliesslich von der Temperatur ab. D. H.

u, v, w in dem Gase dieselben Werthe haben, wie in dem festen Körper, also verschwinden, wenn dieser ruht; und dass die absolute Temperatur im Gase, die $\frac{p}{\mu}$ mal einer Constanten ist, gleich ist der Temperatur des festen Körpers. Es stimmen diese Annahmen mit den meisten Versuchen überein. In neuerer Zeit haben allerdings Kundt und Warburg*) theoretisch und experimentell gezeigt, dass die erstere genau richtig nicht sein kann, dass vielmehr, wenn man nur die mittlere, durch u, v, w repräsentirte Bewegung ins Auge fasst, ein *Gleiten* der Gastheilchen an der festen Wand stattfindet, und dass dieses bei den höchsten erreichbaren Verdünnungen sich geltend macht. Sie haben auch ein Bedenken in Bezug auf die die Temperatur betreffende Annahme erhoben; ob dieses berechtigt ist, lässt sich, wie mir scheint, mit Sicherheit nicht entscheiden, da man von der Wärmebewegung in festen Körpern zu wenig weiss.

Auf die Oberflächen der festen Körper werden von dem Gase *Druckkräfte* ausgeübt; diese setzen wir den Werthen gleich, die X_n, Y_n, Z_n in dem Gase an der Oberfläche haben.

Die mit $\frac{1}{\varkappa}$ proportionalen Glieder, durch welche unsere Gleichungen sich unterscheiden von den in erster Annäherung geltenden, bedingen die Erscheinungen der *Reibung* und der *Wärmeleitung*.

Die Grösse $\frac{1}{3\varkappa}\frac{p}{\mu}$ heisst der *Reibungscoefficient*. Sie ist, wie man sieht, bei gleicher Temperatur constant, d. h. vom Drucke unabhängig, und mit der absoluten Temperatur proportional. Die erste, sehr merkwürdige, theoretische Folgerung hat sich bis zu erheblichen Verdünnungen bewährt; bei dem höchsten Grade der Verdünnung gelang es Kundt und Warburg freilich, den Reibungscoefficienten auf ein Drittel seines ursprünglichen Werthes zu reduciren. Die Proportionalität desselben mit der absoluten Temperatur ist näherungsweise bestätigt. Für atmosphärische Luft bei 15° C ist nach Kundt und Warburg**)

$$\frac{1}{3\varkappa}\frac{p}{\mu} = 0{,}0189\,\frac{1\text{ mgr}}{1\text{ mm }1\text{ sec}},$$

für Wasserstoff

$$\frac{1}{3\varkappa}\frac{p}{\mu} = 0{,}0092\,\frac{1\text{ mgr}}{1\text{ mm }1\text{ sec}}.$$

§ 4.

Denken wir uns den Fall, dass

$$u = 0,$$
$$v = 0,$$
$$w = 0$$

*) Pogg. Ann. 155, p. 337, 1875.

**) l. c., p. 539.

also auch

$$\frac{\partial \mu}{\partial t} = 0,$$

so wird die letzte Gleichung:

$$3\mu \frac{\partial\left(\frac{p}{\mu}\right)}{\partial t} = \frac{5}{2\varkappa}\left(\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{p}{\mu}\frac{\partial\left(\frac{p}{\mu}\right)}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{p}{\mu}\frac{\partial\left(\frac{p}{\mu}\right)}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{p}{\mu}\frac{\partial\left(\frac{p}{\mu}\right)}{\partial z}\right)\right).$$

Vergleichen wir diese Gleichung mit derjenigen, die wir früher (S. 10) für die Wärmeleitung in einem ruhenden Körper aufgestellt haben:

$$c\mu \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \frac{\partial\left(k\frac{\partial \vartheta}{\partial x}\right)}{\partial x} + \frac{\partial\left(k\frac{\partial \vartheta}{\partial y}\right)}{\partial y} + \frac{\partial\left(k\frac{\partial \vartheta}{\partial z}\right)}{\partial z},$$

wo k die Leitungsfähigkeit, c die specifische Wärme bedeutet, so ergiebt sich:

$$k = \frac{1}{3\varkappa}\frac{p}{\mu}\frac{5}{2}c,$$

dabei ist c die specifische Wärme des Gases bei constantem Volumen, weil $\frac{\partial \mu}{\partial t} = 0$. Es ist also k, wie der Reibungscoefficient, mit $\frac{p}{\mu}$ proportional und von p unabhängig; das ist in Uebereinstimmung mit der Erfahrung. Berechnen wir den absoluten Werth von k. Ist c' die specifische Wärme bei constantem Druck, so ist *nach unserer Theorie*

$$c' = \frac{5}{3}c,$$

also

$$k = \frac{1}{3\varkappa}\frac{p}{\mu}\frac{3}{2}c';$$

das giebt aus den oben mitgetheilten Reibungscoefficienten bei 15° C für

atmosphärische Luft, wo	$c' = 0{,}237$,	$k = 0{,}00656 \frac{1\,\text{mgr}}{1\,\text{mm}\,1\,\text{sec}}$
Wasserstoff	3,29	0,045.

Nach Versuchen von Stefan leitet Wasserstoff siebenmal besser als atmosphärische Luft, und für die letztere ist

$$k = 0{,}0055 \frac{1\,\text{mgr}}{1\,\text{mm}\,1\,\text{sec}}.$$

Der Unterschied dieser Zahl und der theoretischen hat sicher denselben Grund, wie der Unterschied in Betreff des Verhältnisses der beiden specifischen Wärmen.

Wir wollen nun annehmen, dass die Geschwindigkeiten, so wie die Aenderungen von p und μ unendlich klein sind; dann vereinfachen sich zunächst unsere fünf Gleichungen dadurch, dass überall

für das Zeichen $\frac{d}{dt}$ das Zeichen $\frac{\partial}{\partial t}$ gesetzt werden kann, und dass p und μ, wo sie ausserhalb von Differentiationszeichen stehn, als constant betrachtet werden können. Ueberdies nimmt die fünfte Gleichung diese Gestalt an:

$$0 = 3\mu \frac{\partial\left(\frac{p}{\mu}\right)}{\partial t} + 2p\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right) - \frac{5}{2\varkappa}\frac{p}{\mu}\,\Delta\,\frac{p}{\mu}.$$

Nehmen wir noch an, dass die Bewegung eine stationäre ist, so giebt die Gleichung der Continuität

$$0 = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z};$$

d. h. das Gas bewegt sich wie eine incompressible Flüssigkeit; die vier ersten Gleichungen bestimmen u, v, w, die letzte:

$$0 = \Delta\,\frac{p}{\mu}$$

die Temperatur, die constant sein kann.

§ 5.

Wir wollen nun noch einige einfache Betrachtungen anstellen über ein Gemenge von *zwei* Gasen.

Wir kehren zu der Gleichung S. 159 zurück, die ich mehrfach als die Grundgleichung der kinetischen Gastheorie bezeichnet habe, und wenden sie auf den ersten Bestandtheil eines solchen Gemenges an. Wir setzen zuerst

$$Q = 1, \quad \text{also auch} \quad \overline{Q} = 1$$

und der Kürze wegen

$$\frac{d_1}{d_1 t} = \frac{\partial}{\partial t} + u_1\frac{\partial}{\partial x} + v_1\frac{\partial}{\partial y} + w_1\frac{\partial}{\partial z};$$

wir erhalten dann aus der Grundgleichung die Gleichung der Continuität*)

$$\frac{1}{\mu_1}\frac{d_1\mu_1}{d_1 t} + \frac{\partial u_1}{\partial x} + \frac{\partial v_1}{\partial y} + \frac{\partial w_1}{\partial z} = 0,$$

wofür sich auch schreiben lässt:

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial t} + \frac{\partial(\mu_1 u_1)}{\partial x} + \frac{\partial(\mu_1 v_1)}{\partial y} + \frac{\partial(\mu_1 w_1)}{\partial z} = 0.$$

Mit Hülfe hiervon wird die Grundgleichung**)

---

*) Zunächst unter der Form:

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial t} = -\frac{\partial(\mu_1 \overline{\xi_1})}{\partial x} - \frac{\partial(\mu_1 \overline{\eta_1})}{\partial y} - \frac{\partial(\mu_1 \overline{\zeta_1})}{\partial z}.$$

Hierbei ist μ_1 die Masse des ersten Bestandtheils in der Volumeneinheit. D. H.

**) Hierbei ist wieder gesetzt: $D = D_1 + D_2$, zur Unterscheidung der Zusammenstösse mit Molekülen erster und solcher mit Molekülen zweiter Art. D. H.

$$\mu_1 \left(X \frac{\overline{\partial Q}}{\partial \xi_1} + Y \frac{\overline{\partial Q}}{\partial \eta_1} + Z \frac{\overline{\partial Q}}{\partial \zeta_1} \right) =$$

$$\mu_1 \frac{d_1 \overline{Q}}{d_1 t} - \mu_1 \frac{\overline{D_1 Q}}{D_1 t} - \mu_1 \frac{\overline{D_2 Q}}{D_2 t}$$

$$+ \frac{\partial (\mu_1 \overline{(\xi_1 - u_1) Q})}{\partial x} + \frac{\partial (\mu_1 \overline{(\eta_1 - v_1) Q})}{\partial y} + \frac{\partial (\mu_1 \overline{(\zeta_1 - w_1) Q})}{\partial z}.$$

Setzen wir hier

$$Q = \xi_1, \quad \text{also} \quad \overline{Q} = u_1,$$

und benutzen die S. 187 für $\frac{\overline{D_1 \xi_1}}{D_1 t}$ und $\frac{\overline{D_2 \xi_1}}{D_2 t}$ gefundenen Werthe, so kommt

$$\mu_1 X = \mu_1 \frac{d_1 u_1}{d_1 t} - \varkappa \mu_1 \mu_2 (u_2 - u_1) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu_1 \overline{(\xi_1 - u_1)^2} \right)$$

$$+ \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu_1 \overline{(\xi_1 - u_1)(\eta_1 - v_1)} \right)$$

$$+ \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu_1 \overline{(\xi_1 - u_1)(\zeta_1 - w_1)} \right),$$

wo

$$\varkappa = A_1 \sqrt{\frac{K}{m_1 + m_2}}.$$

Indem wir annehmen, dass die relativen Geschwindigkeiten, deren Componenten $\xi_1 - u_1$, $\eta_1 - v_1$, $\zeta_1 - w_1$ sind, symmetrisch in Bezug auf die verschiedenen Richtungen vertheilt sind*), erhalten wir hieraus

$$\mu_1 X = \mu_1 \frac{d_1 u_1}{d_1 t} - \varkappa \mu_1 \mu_2 (u_2 - u_1) + \frac{\partial p_1}{\partial x},$$

wenn

$$p_1 = \mu_1 \overline{(\xi_1 - u_1)^2}$$

gesetzt wird.

Wir wollen annehmen, dass die u, v, w so klein sind, dass sie in dieser Gleichung vernachlässigt werden können, ausser wo sie mit dem grossen $\varkappa$ multiplicirt vorkommen. Dann wird dieselbe

$$\mu_1 X = \varkappa \mu_1 \mu_2 (u_1 - u_2) + \frac{\partial p_1}{\partial x}.$$

Ebenso ist**)

$$\mu_2 X = \varkappa \mu_1 \mu_2 (u_2 - u_1) + \frac{\partial p_2}{\partial x};$$

und

$$p_1 = \mu_1 \overline{\xi_1^2},$$

$$p_2 = \mu_2 \overline{\xi_2^2}.$$

---

*) Diese Annahme entspricht der S. 167 für ein einfaches Gas benutzten Annäherung. D. H.

**) Hierbei ist X in beiden Gleichungen als gleich angenommen, d. h. es wird vorausgesetzt, dass die aus der Ferne wirkenden Kräfte nur von der Masse, nicht von der sonstigen Beschaffenheit der Moleküle abhängen. D. H.

Wir setzen:

$$p_1 + p_2 = p.$$

Dann ist

$$(\mu_1 + \mu_2) X = \frac{\partial p}{\partial x},$$

und da $\mu_1 + \mu_2$ die Dichtigkeit des Gasgemenges ist, so folgt hieraus, dass p der Druck desselben ist; p_1 und p_2 sind die *Theile* des Druckes, die von den beiden Bestandtheilen herrühren. Sie lassen sich auch definiren als die Drucke, die stattfinden würden, wenn nur das eine oder das andere Gas bei der Dichtigkeit, die es besitzt, und bei der Temperatur, die das Gemenge hat, vorhanden wäre. Um die Richtigkeit dieser Behauptung einzusehen, muss man in Betracht ziehen, wodurch die Temperatur bei einem Gasgemenge oder einem einfachen Gase bestimmt ist. Wir machen die Hypothese, dass sie immer (bis auf einen constanten Factor) die mittlere lebendige Kraft eines Moleküls ist. Wir haben früher (S. 152) gesehen, dass bei einem Gasgemenge, das im Gleichgewichte sich befindet, $m_1 \overline{\xi_1^2} = m_2 \overline{\xi_2^2}$ ist; hieraus folgt bei der aufgestellten Definition der Temperatur, dass bei einem Gasgemenge die Moleküle eines jeden Bestandtheils dieselben Geschwindigkeiten haben, wie wenn dieser Bestandtheil *allein* bei der stattfindenden Temperatur vorhanden wäre; woraus dann folgt, dass p_1 und p_2, wie angegeben, sich definiren lassen.

§ 6.

Kehren wir nun zu unseren Gleichungen zurück; nehmen wir zunächst an, dass Gleichgewicht besteht, also $u_1 = 0$, $u_2 = 0$; dann haben wir

$$\mu_1 X = \frac{\partial p_1}{\partial x};$$

dieselbe Gleichung, die bestehn würde, wenn das zweite Gas gar nicht vorhanden wäre. Wäre Gleichgewicht in der Atmosphäre, so müsste das Mischungsverhältniss von Sauerstoff und Stickstoff mit der Höhe variiren*); dass es das nicht thut, ist eine Folge der Strömungen.

Nehmen wir andrerseits an, dass äussere Kräfte nicht wirken, dass aber u_1 und u_2 von Null verschieden sind; sie mögen aber nur von x und t abhängen und die v und w seien gleich Null. Man hat dann

$$\frac{\partial p_1}{\partial x} = \varkappa \mu_1 \mu_2 (u_2 - u_1),$$

$$\frac{\partial p_2}{\partial x} = \varkappa \mu_1 \mu_2 (u_1 - u_2),$$

*) Da Sauerstoff specifisch schwerer ist, so müssten die oberen Schichten sauerstoffärmer sein. D. H.

dazu die Gleichungen der Continuität:

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial t} + \frac{\partial(\mu_1 u_1)}{\partial x} = 0,$$

$$\frac{\partial \mu_2}{\partial t} + \frac{\partial(\mu_2 u_2)}{\partial x} = 0.$$

Diese Gleichungen enthalten die Theorie der *Diffusion* zweier Gase in einer vertikalen cylindrischen Röhre; (von der Wirkung der Schwere kann man bei ihr absehn, wenn das schwerere Gas ursprünglich das untere ist.)

Die Temperatur soll immer und überall dieselbe sein; dann ist

$$\frac{p_1}{\mu_1} = \text{const.}$$

und

$$\frac{p_2}{\mu_2} = \text{const.};$$

daher ist auch

$$\frac{\partial p_1}{\partial t} + \frac{\partial(p_1 u_1)}{\partial x} = 0,$$

$$\frac{\partial p_2}{\partial t} + \frac{\partial(p_2 u_2)}{\partial x} = 0.$$

Aus den ersten Gleichungen folgt

$$\frac{\partial p}{\partial x} = 0;$$

aus den letzten:

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial(p_1 u_1 + p_2 u_2)}{\partial x} = 0,$$

also durch Differentiation nach x:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}(p_1 u_1 + p_2 u_2) = 0,$$

mithin ist $p_1 u_1 + p_2 u_2$ gleich einer linearen Function von x; an jedem Ende der Röhre ist aber $u_1 = 0$ und $u_2 = 0$; also allgemein

$$p_1 u_1 + p_2 u_2 = 0,$$

und daher auch

$$\frac{\partial p}{\partial t} = 0.$$

Es ist also p der Zeit und dem Orte nach constant. Ferner ist, wie soeben gefunden:

$$u_2 = -u_1 \frac{p_1}{p_2},$$

also:

$$u_2 - u_1 = -u_1 \frac{p}{p_2},$$

und:

$$\frac{\partial p_1}{\partial x} = -\varkappa \frac{\mu_1 \mu_2}{p_1 p_2} p\, u_1 p_1,$$

wo $\frac{\mu_1 \mu_2}{p_1 p_2}$ constant und mit $\frac{1}{T^2}$ proportional ist. Nimmt man hinzu

$$\frac{\partial p_1}{\partial t} = -\frac{\partial (u_1 p_1)}{\partial x},$$

so folgt durch Elimination von u_1:

$$\frac{\partial p_1}{\partial t} = \frac{1}{\varkappa} \frac{p_1 p_2}{\mu_1 \mu_2} \frac{1}{p} \frac{\partial^2 p_1}{\partial x^2};$$

eine Gleichung, welche von derselben Form ist, als diejenige, die die Wärmeleitung in irgend einem Körper bedingt. Die Grösse

$$\frac{1}{\varkappa} \frac{p_1}{\mu_1} \frac{p_2}{\mu_2} \frac{1}{p},$$

die von *beiden* Gasen abhängt, heisst der *Diffusionscoefficient*; er ist mit dem Quadrate der absoluten Temperatur und mit $\frac{1}{p}$ proportional. Das stimmt überein mit den Versuchen von Loschmidt.*)

*) Loschmidt. Wiener Berichte. März 1870.

Achtzehnte Vorlesung.

Theorie von Clausius. — Moleküle als elastische Kugeln. — Wahrscheinlichkeit für die Zurücklegung eines bestimmten Weges. — Mittlere Weglänge. — Berechnung der von einer Schicht „ausgesandten" Moleküle. — Bewegte Gasmasse. — Anwendung des Maxwell'schen Gesetzes der Geschwindigkeitsvertheilung. — Berechnung der Mittelwerthe derjenigen Geschwindigkeitsfunctionen, welche in den allgemeinen Bewegungsgleichungen auftreten, unter Benutzung verschiedener Annäherungen, die aber, wie sich schliesslich zeigt, mit einander in Widerspruch stehen.

§ 1.

Bei den Betrachtungen, die wir über die Reibung, die Wärmeleitung und die Diffusion der Gase angestellt haben, war die Maxwell'sche Hypothese wesentlich, dass die Moleküle mit einer Kraft sich abstossen, die der fünften Potenz ihrer Entfernung umgekehrt proportional ist. Maxwell hat diese Hypothese hauptsächlich damit gestützt, dass das aus ihr folgende Resultat, der Reibungscoefficient sei proportional mit der absoluten Temperatur, mit den Beobachtungen in Uebereinstimmung sei. Doch ist diese Uebereinstimmung noch zweifelhaft, und auch von anderer Seite sind Bedenken gegen diese Hypothese erhoben worden. Eine andere Hypothese, die aufgestellt ist und wegen ihrer verhältnissmässig grossen Anschaulichkeit viele Anhänger gefunden hat, ist die, dass die Moleküle als elastische Kugeln zu betrachten sind, die gar nicht auf einander wirken, so lange sie einander nicht berühren, bei eintretender Berührung aber von einander abprallen. Diese Hypothese kann aber nicht auf dem Wege verfolgt werden, der bei der Maxwell'schen zum Ziele geführt hat.*) Um hier zu der Theorie der Reibung, Wärmeleitung und Diffusion zu gelangen, sind gewisse Betrachtungen über die Weglängen erforderlich, die ein Molekül zwischen zwei auf einander folgenden Stössen zurücklegt.

Wir denken uns ein scheinbar in Ruhe befindliches Gas und wollen die Wahrscheinlichkeit dafür aufsuchen, dass ein Molekül

*) Dieser Punkt erscheint dem Herausgeber doch noch einer besonderen Untersuchung werth.

einen Weg von der Länge r zurücklegt, ohne mit einem anderen zusammen zu stossen.

Wir denken uns nach Clausius*) zuerst ein *ruhendes* System von Molekülen, die regellos so vertheilt sind, dass auf die Volumeneinheit n_1 kommen, und ein mit constanter Geschwindigkeit bewegtes Molekül. Die Wahrscheinlichkeit, dass es, ohne anzustossen, die Strecke 1 zurücklegt, sei

$$e^{-\alpha},$$

die Wahrscheinlichkeit, dass es die Strecke 2 zurücklegt, ist dann**)

$$e^{-2\alpha},$$

u. s. w.; also die Wahrscheinlichkeit, dass es auf der Strecke r nicht anstösst, ist gleich

$$e^{-\alpha r}.$$

Ist r unendlich klein, so kann man diese Wahrscheinlichkeit noch anders ausdrücken und dadurch eine Bestimmung von α erlangen. Man denke sich senkrecht zur Bahn des bewegten Moleküls durch dasselbe gelegt eine Flächeneinheit. In einem rechtwinkligen Parallelepipedon, dessen Basis diese, dessen Höhe r ist, befinden sich $n_1 r$ Moleküle. ε sei der *Durchmesser* eines Moleküls; jedem jener $n_1 r$ Moleküle entspricht dann eine Kreisfläche von der Grösse $\pi\varepsilon^2$, die für den Mittelpunkt des bewegten Moleküls nicht frei ist***); von der ganzen Flächeneinheit ist also $n_1\pi\varepsilon^2 r$ nicht frei und $1 - n_1\pi\varepsilon^2 r$ ist frei; also die Wahrscheinlichkeit, dass das Molekül auf dem Wege r nicht anstösst, ist gleich

$$1 - n_1\pi\varepsilon^2 r$$

und dieses muss gleich sein

$$e^{-\alpha r} = 1 - \alpha r,$$

d. h. es muss sein:

$$\alpha = n_1\pi\varepsilon^2.$$

§ 2.

Es sei h die Geschwindigkeit des bewegten Moleküls, t die Zeit, die es braucht, um den Weg r zurückzulegen, dann ist nach dem Vorigen

$$e^{-\alpha h t} = e^{-n_1\pi\varepsilon^2 h t}$$

die Wahrscheinlichkeit, dass das Molekül während der Zeit t nicht anstösst. Dieser Ausdruck behält dieselbe Bedeutung auch, wenn die bisher als ruhend gedachten Moleküle alle mit derselben Geschwindig-

*) Clausius. Pogg. Ann. 105. p. 239. 1858.

**) gleich dem Product $e^{-\alpha}\cdot e^{-\alpha}$ (vgl. S. 136). D. H.

***) Denn dieser Mittelpunkt kann sich dem Mittelpunkt eines anderen Moleküls höchstens bis auf die Entfernung ε nähern. D. H.

keit in gleicher Richtung sich bewegen, falls h die *relative* Geschwindigkeit des einen Moleküls gegen das System bedeutet. Die Componenten der Geschwindigkeit des Systems mögen in den Intervallen zwischen ξ_1 und $\xi_1 + d\xi_1$, η_1 und $\eta_1 + d\eta_1$, ζ_1 und $\zeta_1 + d\zeta_1$ liegen und es sei

$$n_1 = f(\xi_1, \eta_1, \zeta_1)\, d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1$$

und die Komponenten der Geschwindigkeit des einen Moleküls seien ξ, η, ζ, so dass

$$h = \sqrt{(\xi - \xi_1)^2 + (\eta - \eta_1)^2 + (\zeta - \zeta_1)^2};$$

die genannte Wahrscheinlichkeit ist dann

$$e^{-\pi s^2 h f\, d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1\, t}.$$

Nun seien mehrere oder viele solcher Systeme von Molekülen vorhanden; dass unser Molekül in der Zeit t nicht mit einem Moleküle der verschiedenen Systeme zusammenstösst, sind *unabhängige* Ereignisse; die Wahrscheinlichkeit, dass es mit keinem zusammenstösst, ist also das Product der Wahrscheinlichkeiten dafür, dass es nicht mit den einzelnen zusammenstösst, mithin

$$e^{-\pi s^2 t \iiint_{-\infty}^{+\infty} h f(\xi_1, \eta_1, \zeta_1)\, d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1}.$$

Nennen wir wieder r den Weg, den das eine Molekül in der Zeit t zurücklegt, so dass

$$r = t\sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2},$$

so ist derselbe Ausdruck oder

$$e^{-r \frac{\pi s^2}{\sqrt{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}} \iiint_{-\infty}^{+\infty} h f(\xi_1, \eta_1, \zeta_1)\, d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1} = W = e^{-\beta r},$$

wobei

$$\beta = \frac{\pi s^2}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}} \cdot \iiint_{-\infty}^{+\infty} h f(\xi_1, \eta_1, \zeta_1)\, d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1,$$

die Wahrscheinlichkeit dafür, dass das Molekül den Weg r ohne Anstoss zurücklegt

Haben wir im Ganzen n Moleküle, so werden von diesen nW den Weg r, ohne anzustossen, zurücklegen, und $n\left(W + \frac{dW}{dr}\, dr\right)$ den Weg $r + dr$. D. h.

$$-n \frac{dW}{dr}\, dr = n\beta e^{-\beta r} dr$$

Moleküle werden einen Zusammenstoss erleiden, wenn der durchlaufene Weg zwischen r und $r + dr$ liegt. $\beta \cdot e^{-\beta r} dr$ ist also die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der bis zu einem Stosse zurückgelegte

Weg in diesem Intervalle liegt. Umgekehrt ist derselbe Ausdruck auch gleich der Wahrscheinlichkeit dafür, dass das Molekül den letzten Zusammenstoss in einem Abstande erlitten hat, der zwischen r und $r + dr$ liegt. Das Gesagte gilt auch, wenn das Molekül im Augenblick, indem $r = 0$ ist, gerade einen Zusammenstoss erlitten hat*); daraus folgt, dass $\beta e^{-\beta r} dr$ auch als die Wahrscheinlichkeit dafür bezeichnet werden kann, dass der Weg eines Moleküls zwischen zwei Stössen zwischen r und $r + dr$ liegt.

§ 3.

Der Mittelwerth aller zurückgelegten Wege r wird die *mittlere Weglänge* genannt; sie ist gleich

$$\int_0^\infty \beta e^{-\beta r} dr\, r = \frac{1}{\beta} \int_0^\infty y e^{-y} dy$$

$$= \frac{1}{\beta} \Big[- y e^{-y} - e^{-y} \Big]_0^\infty = \frac{1}{\beta},$$

so dass β eine einfache angebbare Bedeutung hat. Sein Werth ist eine Function von ξ, η, ζ oder vielmehr von $\sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}$ wegen der Symmetrie der Bewegung. Dieselbe ist von O. E. Meyer (Die kinetische Theorie der Gase, 1877) unter Annahme des Maxwell'schen Gesetzes für die Vertheilung der Geschwindigkeiten der Moleküle berechnet; wir wollen sie unter der einfacheren Annahme berechnen, dass die Geschwindigkeiten alle von gleicher Grösse sind, einer Annahme, welche Clausius seinen Rechnungen in der kinetischen Gastheorie zu Grunde gelegt hat. Nennt man g diese Geschwindigkeit, ϑ den Winkel, den die Bewegungsrichtung eines beliebigen Moleküls mit der des einen Moleküls bildet, N die Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit, so hat man hier nach S. 204**)

---

*) Denn in jedem Falle ist die berechnete Wahrscheinlichkeit unabhängig davon, welche Strecke das Molekül vorher ohne Anstoss zurückgelegt hat, bez. später ohne Anstoss zurücklegen wird. Ueber diesen Punkt, der leicht zu einem Trugschluss Anlass giebt, vgl. ausführlicher Clausius, Kinetische Theorie der Gase, p. 208 (§ 3). D. H.

**) Das dreifache Integral reducirt sich wegen der Constanz von

$$\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2 = g^2$$

auf ein zweifaches. Dabei ist

$$f(\xi_1, \eta_1, \zeta_1)\, d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1 = \frac{N}{4\pi} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\omega$$

die Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit, deren Geschwindigkeitsrichtung in den Intervallen zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$, ω und $\omega + d\omega$ liegt. Ferner ist

$$h = \sqrt{(\xi - \xi_1)^2 + (\eta - \eta_1)^2 + (\zeta - \zeta_1)^2} = \sqrt{2g^2 - 2g^2 \cos\vartheta}. \quad \text{D. H.}$$

$$\beta = \frac{\pi \varepsilon^2}{g} \frac{N}{4\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \sqrt{2g^2(1-\cos\vartheta)} \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\omega$$

$$= N\pi\varepsilon^2 \int_0^{\pi} \sin\vartheta \sin\frac{\vartheta}{2} \, d\vartheta = \frac{4}{3}\pi\varepsilon^2 N,$$

also

$$\frac{1}{\beta} = \frac{3}{4} \frac{1}{\pi\varepsilon^2 N}.$$

§ 4.

Denken wir uns nun in dem Gase eine Kugel A, deren Mittelpunkt der Anfangspunkt der Coordinaten sein möge und deren Radius unendlich klein gegen die mittlere Weglänge der Moleküle*) ist. Das Volumen derselben soll als die Volumeneinheit bezeichnet werden.

Wir wollen untersuchen, wo die Moleküle, die in der Kugel in einem Augenblicke enthalten sind, sich befanden, als sie den letzten Zusammenstoss erlitten. Wir fassen zuerst die Moleküle ins Auge, deren Geschwindigkeitscomponenten ξ, η, ζ sind.**) Diese sind alle in *einer* Richtung angekommen und befanden sich in jedem Augenblicke (nach dem letzten Stosse, den sie erlitten haben,) in einer Kugel B von gleichem Radius, deren Mittelpunkt auf der Linie liegt, die durch den Anfangspunkt in der der Geschwindigkeit (ξ, η, ζ) entgegengesetzten Richtung gezogen ist. Diese Kugel schreitet mit der Geschwindigkeit (ξ, η, ζ) vor.***) Denken wir uns um den Anfangspunkt zwei grosse Kugelflächen mit den Radien r und $r+dr$ beschrieben, und die eben besprochene kleine Kugel ganz nahe an der inneren Seite der Kugel vom Radius r; für ein Molekül der kleinen Kugel ist die Wahrscheinlichkeit, dass es den letzten Zusammenstoss in der Schicht von der Dicke dr erfahren hat, gleich $\beta\, dr$;†) d. h., ist n die Zahl der Moleküle††) in der kleinen Kugel, also in der Volumeneinheit, so haben von diesen

Fig. 17. dr B A

$$n\beta\, dr$$

den letzten Zusammenstoss in der genannten Schicht erlitten. Von diesen Molekülen kommen aber nicht alle, sondern nach S. 204 nur

*) und unendlich gross gegen den Durchmesser eines Moleküls. D. H.

**) Im Folgenden ist die Annahme, dass alle Geschwindigkeiten von gleicher Grösse sind, wieder aufgehoben. D. H.

***) Wir betrachten nun *alle* in dieser beweglichen Kugel enthaltenen Moleküle mit der Geschwindigkeit (ξ, η, ζ), nicht blos diejenigen, welche den Anfangspunkt wirklich erreichen. D. H.

†) Ergiebt sich aus dem Ausdruck $\beta \cdot e^{-\beta r} dr$ (S. 204) für $r = 0$. D. H.

††) mit der Geschwindigkeit (ξ, η, ζ). D. H.

$$e^{-\beta r}\, n\beta\, dr$$

in der um den Anfangspunkt beschriebenen kleinen Kugel an, ohne einen Zusammenstoss erlitten zu haben. (Diejenigen, die einen Zusammenstoss erlitten haben, kommen dort gar nicht oder nicht mit der Geschwindigkeit (ξ, η, ζ) an.) Der gefundene Ausdruck beantwortet die aufgeworfene Frage für die Moleküle von der Geschwindigkeit (ξ, η, ζ),*) eine Probe für seine Richtigkeit ist die Gleichung**)

$$\int_0^\infty e^{-\beta r}\, n\beta\, dr = n.$$

Nennen wir wieder $f(\xi, \eta, \zeta)\, d\xi\, d\eta\, d\zeta$ die Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit, deren Geschwindigkeitscomponenten in den Intervallen $d\xi$, $d\eta$, $d\zeta$ liegen,***) so finden wir, dass unter den von der Schicht von der Dicke dr *ausgesendeten* Molekülen dieser Art

$$\beta\, e^{-\beta r}\, dr\, f(\xi, \eta, \zeta)\, d\xi\, d\eta\, d\zeta$$

in die kleine Kugel am Anfangspunkte gelangen.

§ 5.

Nun denken wir uns eine bewegte Gasmasse; um die Betrachtungen etwas abzukürzen, nehmen wir die scheinbare Bewegung aber als stationär an. Wir setzen weiter u, v, w im Anfangspunkte gleich Null.

In die Kugel A werden auch hier von allen anderen Theilen der Gasmasse Moleküle hingesendet sein und auch jetzt wird der letzte Ausdruck näherungsweise seine Bedeutung behalten, wenn nur berücksichtigt wird, dass $f(\xi, \eta, \zeta)$ vom Orte der Kugel B abhängig ist. (Streng genommen wird freilich β in den verschiedenen Theilen der Gasmasse etwas verschiedene Werthe haben).

Ferner wird nach Maxwell (S. 166) näherungsweise

$$f(\xi, \eta, \zeta) = \frac{N}{\pi^{\frac{3}{2}} \alpha^3}\, e^{-\frac{(\xi-u)^2+(\eta-v)^2+(\zeta-w)^2}{\alpha^2}}$$

gesetzt werden dürfen, wo N, α, u, v, w Functionen von x, y, z sind.

Es wird f als *lineare* Function von x, y, z angesehen werden können, also

*) D. h. von den genannten in der Einheitskugel befindlichen n Molekülen befanden sich beim letzten Zusammenstoss $e^{-\beta r}\, n\beta\, dr$ in einer Entfernung zwischen r und $r + dr$ vom Anfangspunkt. D. H.

**) Denn das Integral giebt die Zahl derjenigen Moleküle an, die sich beim letzten Zusammenstoss in einer Entfernung zwischen 0 und ∞ vom Anfangspunkt befanden. D. H.

***) Also $\int f(\xi, \eta, \zeta)\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = n$. D. H.

$$f = f_0 + \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_0 x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_0 y + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_0 z,$$

wo rechts in $f, \frac{\partial f}{\partial x} \cdots x, y, z = 0$ zu setzen sind.

In f kommen zwei Constanten N, α vor, die Dichtigkeit und Temperatur bedingen; diese sind als lineare Functionen, u, v, w als homogene lineare Functionen von x, y, z anzusehen. Hiernach ist*)

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_0 = \frac{\partial f_0}{\partial N}\frac{\partial N}{\partial x} + \frac{\partial f_0}{\partial \alpha}\frac{\partial \alpha}{\partial x} - \frac{\partial f_0}{\partial \xi}\frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial f_0}{\partial \eta}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial f_0}{\partial \zeta}\frac{\partial w}{\partial x}.$$

Setzen wir

$$\varrho^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2,$$

so ist f_0 eine Function von ϱ, also

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_0 = \frac{\partial f_0}{\partial N}\frac{\partial N}{\partial x} + \frac{\partial f_0}{\partial \alpha}\frac{\partial \alpha}{\partial x} - \frac{1}{\varrho}\frac{\partial f_0}{\partial \varrho}\left(\xi\frac{\partial u}{\partial x} + \eta\frac{\partial v}{\partial x} + \zeta\frac{\partial w}{\partial x}\right).$$

Ferner ist**)

$$x : y : z = \xi : \eta : \zeta,$$

also

$$x = \frac{\xi}{\varrho} r,$$

$$y = \frac{\eta}{\varrho} r,$$

$$z = \frac{\zeta}{\varrho} r.$$

Daher ist die Zahl der Moleküle in der Kugel A, deren Geschwindigkeitscomponenten in den Intervallen $d\xi$, $d\eta$, $d\zeta$ liegen und die von der Schicht von der Dicke dr ausgesendet sind, gleich

$$\begin{aligned}
&\beta e^{-\beta r}\, dr\, f_0\, d\xi\, d\eta\, d\zeta \\
&\quad + \beta r e^{-\beta r}\, dr\, \frac{1}{\varrho}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta \left\{\frac{\partial f_0}{\partial N}\left(\frac{\partial N}{\partial x}\xi + \frac{\partial N}{\partial y}\eta + \frac{\partial N}{\partial z}\zeta\right)\right. \\
&\qquad + \frac{\partial f_0}{\partial \alpha}\left(\frac{\partial \alpha}{\partial x}\xi + \frac{\partial \alpha}{\partial y}\eta + \frac{\partial \alpha}{\partial z}\zeta\right) \\
&\qquad - \frac{1}{\varrho}\frac{\partial f_0}{\partial \varrho}\left(\frac{\partial u}{\partial x}\xi^2 + \frac{\partial v}{\partial y}\eta^2 + \frac{\partial w}{\partial z}\zeta^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}\right)\xi\eta\right. \\
&\qquad \left.\left. + \left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z}\right)\eta\zeta + \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}\right)\zeta\xi\right)\right\}.
\end{aligned}$$

Diesen Ausdruck integriren wir in Bezug auf r von 0 bis ∞ und erhalten dadurch die Zahl der Moleküle in der Kugel A, deren Geschwindigkeitscomponenten in den Intervallen $d\xi$, $d\eta$, $d\zeta$ liegen, gleich

---

*) wobei benutzt wird, dass

$$\frac{\partial f}{\partial u} = -\frac{\partial f}{\partial \xi} \quad \text{u. s. w.} \qquad \text{D. H.}$$

**) x, y, z sind die Coordinaten eines Punktes der Kugelschicht dr, von der die Moleküle nach dem Anfangspunkt ausgesendet werden. D. H.

$$f_0\, d\xi\, d\eta\, d\zeta + \frac{1}{\beta\varrho}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta \Big\{\frac{\partial f_0}{\partial N}\Big(\frac{\partial N}{\partial x}\xi + \frac{\partial N}{\partial y}\eta + \frac{\partial N}{\partial z}\zeta\Big)$$

$$+ \frac{\partial f_0}{\partial \alpha}\Big(\frac{\partial \alpha}{\partial x}\xi + \frac{\partial \alpha}{\partial y}\eta + \frac{\partial \alpha}{\partial z}\zeta\Big)$$

$$- \frac{1}{\varrho}\frac{\partial f_0}{\partial \varrho}\Big(\frac{\partial u}{\partial x}\xi^2 + \frac{\partial v}{\partial y}\eta^2 + \frac{\partial w}{\partial z}\zeta^2 + \Big(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}\Big)\xi\eta$$

$$+ \Big(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z}\Big)\eta\zeta + \Big(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}\Big)\zeta\xi\Big)\Big\}.$$

Integrirt man diesen Ausdruck nach ξ, η, ζ von $-\infty$ bis $+\infty$, so erhält man die Gesammtzahl, N, der Moleküle in der Kugel A; und integrirt man, nachdem man ihn mit Q multiplicirt hat, so erhält man $N\overline{Q}$.

Die Ausführung dieser Integrationen wird dabei wesentlich dadurch erleichtert, dass f_0, $\frac{\partial f_0}{\partial N}$, $\frac{\partial f_0}{\partial \alpha}$, $\frac{\partial f_0}{\partial \varrho}$ und β Functionen von $\varrho^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$ sind, und dass in Folge dessen zu dem Werthe des Integrals alle diejenigen Glieder nichts beitragen, in denen jene Grössen mit einer Function von ξ, η, ζ multiplicirt vorkommen, die in Bezug auf eine oder mehrere dieser Grössen eine ungerade ist. Eine Folge desselben Umstandes ist es, dass in jedem Gliede die Zeichen ξ, η, ζ beliebig vertauscht werden können, ohne dass der Werth des Integrals geändert wird.

§ 6.

Durch unmittelbare Integration des letzten Ausdruckes erhält man hiernach

$$N = \iiint_{-\infty}^{+\infty} f_0\, d\xi\, d\eta\, d\zeta + \Big(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\Big) \times \text{Factor.}$$

Aber nach der Gleichung der Continuität ist für die Kugel A:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0,$$

da wegen des stationären Zustandes $\frac{\partial \mu}{\partial t} = 0$ und ausserdem u, v, w verschwinden; also ist

$$N = \iiint_{-\infty}^{+\infty} f_0\, d\xi\, d\eta\, d\zeta,$$

wie es sein muss.

Mit Leichtigkeit erhält man die Werthe von $\overline{\xi^2}$, $\overline{\xi\eta}$ u. s. f., die die Reibung bedingen.*) Sie ergeben sich von derselben Form, wie

*) Indem man dem oben angegebenen Verfahren gemäss setzt: $Q = \xi^2$, $\xi\eta$, u. s. f. D. H.

wir sie früher gefunden haben; es wird z. B. $\overline{\xi\eta} = \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}$, multiplicirt mit einem Factor, der den Reibungscoefficienten bestimmt.

Um die Wärmeleitung zu untersuchen, muss man $\overline{\xi(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}$ berechnen; hier tritt der Factor

$$\frac{\partial f_0}{\partial N}\frac{\partial N}{\partial x} + \frac{\partial f_0}{\partial \alpha}\frac{\partial \alpha}{\partial x}$$

auf.*) Fassen wir nur den Fall ins Auge, dass u, v, w überall verschwinden, dass wir also nur Wärmeleitung ohne scheinbare Bewegung haben, so muss sein:

$$p = \text{const},$$

d. h.

$$N\alpha^2 = \text{const}$$

und aus dieser Gleichung ist $\frac{\partial N}{\partial x}$ durch $\frac{\partial \alpha}{\partial x}$ auszudrücken.**) Thut man das, so erhält man für $\overline{\xi(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}$ wieder einen Ausdruck von derselben Form, wie wir ihn bei der Maxwell'schen Theorie gefunden haben (S. 194).

Berechnet man aber $\overline{\xi}$,***) so kommt man auf einen Widerspruch. Diese Grösse ergiebt sich offenbar nicht gleich Null, wie es der Annahme der scheinbaren Ruhe entspricht. Meyer erfüllt diese Gleichung, indem er ihr gemäss $\frac{\partial N}{\partial x} : \frac{\partial \alpha}{\partial x}$ bestimmt; bei ihm wird dann aber nicht $N\alpha^2 = \text{const}$, was ebenso nöthig ist. Der Grund des Widerspruchs liegt in einem Fehler der gemachten Hypothese,†) bei der Grössen vernachlässigt sind, die freilich nur klein sind, aber von derselben Ordnung als die beibehaltenen ††)

*) Denn durch die Multiplication mit $Q = \xi(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)$ entstehen im Uebrigen nur Glieder, die in Bezug auf ξ, η oder ζ ungerade sind und daher bei der Integration fortfallen. D. H.

**) Nämlich:

$$\alpha^2\frac{\partial N}{\partial x} + 2N\alpha\frac{\partial \alpha}{\partial x} = 0. \qquad \text{D. H.}$$

***) Durch Multiplication mit ξ und Integration. D. H.

†) Wohl besser: der angestellten Rechnung. D. H.

††) Vgl. ferner Boltzmann, Wiener Sitzungsberichte:
vom 10. October 1872. (*66*, p. 213),
„ 14. „ 1875. (*72*, p. 427),
„ 15. Januar 1880. (*81*, p. 117),
„ 17. Juni 1881. (*84*, p. 40),
„ 15. December 1881. (*84*, p. 1230).

Matthiessen, Dr. **Ludwig**, ord. Prof. der Physik an der Universität zu Rostock, Grundriss der Dioptrik geschichteter Linsensysteme. Mathematische Einleitung in die Dioptrik des menschlichen Auges. [VIII u. 276 S.] gr. 8. 1877. geh. n. ℳ 8.—

Neumann, Dr. **Carl**, ord. Professor der Mathematik an der Universität zu Leipzig, die elektrischen Kräfte. Darlegung und Erweiterung der von A. Ampère, F. Neumann, W. Weber, G. Kirchhoff entwickelten mathematischen Theorien. I. Theil. Die durch die Arbeiten von A. Ampère und F. Neumann angebahnte Richtung. [XV u. 272 S.] gr. 8. 1873. geh. n. ℳ 7.20.

——— Vorlesungen über die mechanische Theorie der Wärme. [XVI u. 240 S.] gr. 8. 1875. geh. n. ℳ 7.20.

——— einige Notizen hinsichtlich der in neuerer Zeit gegen die Gesetze von Ampère und Weber erhobenen Einwände. Separat-Abdruck aus dem XI. Bande der Mathematischen Annalen. [S. 309—340.] gr. 8. 1877. geh. n. ℳ 1.20.

——— Beiträge zu einzelnen Theilen der mathematischen Physik, insbesondere zur Elektrodynamik und Hydrodynamik, Elektrostatik und magnetischen Induction. Mit Figuren im Text. [IX u. 314 S.] gr. 8. 1893. geh. n. ℳ 10.—

——— die Haupt- und Brenn-Punkte eines Linsen-Systemes. Elementare Darstellung der durch Möbius, Gauss und Bessel begründeten Theorie. Zweite Aufl. [VIII u. 42 S.] gr. 8. 1893. geh. n. ℳ 1.20.

Neumann, Dr. **Franz**, Prof. der Physik und Mineralogie an der Universität zu Königsberg, Vorlesungen über mathematische Physik, gehalten an der Universität Königsberg. Herausgegeben von seinen Schülern in zwanglosen Heften. I. Heft: Vorlesungen über die Theorie des Magnetismus, namentlich über die Theorie der magnetischen Induktion. [VIII u. 116 S.] gr. 8. 1881. geh. n. ℳ 3.60.

——— ——— II. Heft: Einleitung in die theoretische Physik. Herausgegeben von Dr. C. Pape, Professor der Physik an der Universität zu Königsberg. Mit in den Text gedruckten Figuren. [X u. 291 S.] gr. 8. 1883. geh. n. ℳ 8.—

——— ——— III. Heft: Vorlesungen über elektrische Ströme. Herausgegeben von Dr. K. Von der Mühll, ausserordentl. Professor an der Universität Leipzig. Mit in den Text gedruckten Figuren. [X u. 310 S.] gr. 8. 1884. geh. n. ℳ 9.60.

——— ——— IV. Heft: Vorlesungen über theoretische Optik. Herausgegeben von Dr. E. Dorn, Professor der Physik an der technischen Hochschule zu Darmstadt. Mit Figuren im Text (und einem Bildnis Neumanns in Lichtdruck). [VIII u. 310 S.] gr. 8. 1885. geh. n. ℳ 9.60.

——— ——— V. Heft: Vorlesungen über die Theorie der Elasticität der festen Körper u. des Lichtäthers. Herausgegeben von Dr. Oskar Emil Meyer, Prof. der Physik an der Universität Breslau. [XIV u. 374 S.] gr. 8. 1885. geh. n. ℳ 11.60.

——— ———VI. Heft: Vorlesungen über die Theorie des Potentials und der Kugelfunktionen. Herausgegeben von Dr. Carl Neumann, ord. Professor der Mathematik an der Universität Leipzig. Mit Figuren im Text. [XVI u. 364 S.] gr. 8. 1887. geh. n. ℳ 12.—

Neumann, Dr. **Franz**, Prof. der Physik und Mineralogie an der Universität zu Königsberg, Vorlesungen über mathematische Physik, gehalten an der Universität Königsberg. VII. Heft: Vorlesungen über die Theorie der Capillarität. Herausgegeben von Dr. A. Wangerin, Professor der Mathematik an der Universität Halle a. S. [X u. 234 S.] gr. 8. 1894. geh. n. ℳ 8.—

Planck, Max, Professor an der Universität zu Kiel, das Princip der Erhaltung der Energie. Von der philosophischen Facultät Göttingen preisgekrönt. [XIII u. 247 S.] gr. 8. 1887. geh. n. ℳ 6.—

Pockels, Friedrich, über die partielle Differentialgleichung $\triangle u + k^2 u = 0$ und deren Auftreten in der mathematischen Physik. Mit einem Vorwort von Felix Klein. Mit Figuren im Text. [XII u. 339 S.] gr. 8. 1891. geh. n. ℳ 8.—

Reusch, E., Professor der Physik an der Universität Tübingen, Theorie der Cylinderlinsen. Mit zwei lith. Tafeln. [VI u. 35 S.] gr. 8. 1868. geh. n. ℳ 1.60.

——— Constructionen zur Lehre von den Haupt- und Brennpunkten eines Linsensystems. Mit fünf auf Stein gravirten Tafeln [in besonderem Hefte]. [VII u. 70 S.] gr. 8. 1870. geh. n. ℳ 3.—

Röthig, Dr. **Oscar**, Oberlehrer an der Friedrich-Werder'schen Gewerbeschule in Berlin, die Probleme der Brechung und Reflexion. [VIII u. 112 S.] gr. 8. 1876. geh. n. ℳ 2.80.

Schmidt, Dr. **Wilib.**, Professor an der Landesschule zu Grimma, die Brechung des Lichts in Gläsern, insbesondere die achromatische und aplanatische Objectivlinse. [121 S.] gr. 8. 1874. geh. n. ℳ 3.60.

Steinhauser, Anton, k. k. Professor in Wien, die Lehre von der Aufstellung empirischer Formeln, mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate für Mathematiker, Physiker, Techniker bearbeitet. Mit 15 Figuren. [VI u. 292 S.] gr. 8. 1889. geh. n. ℳ 8.—

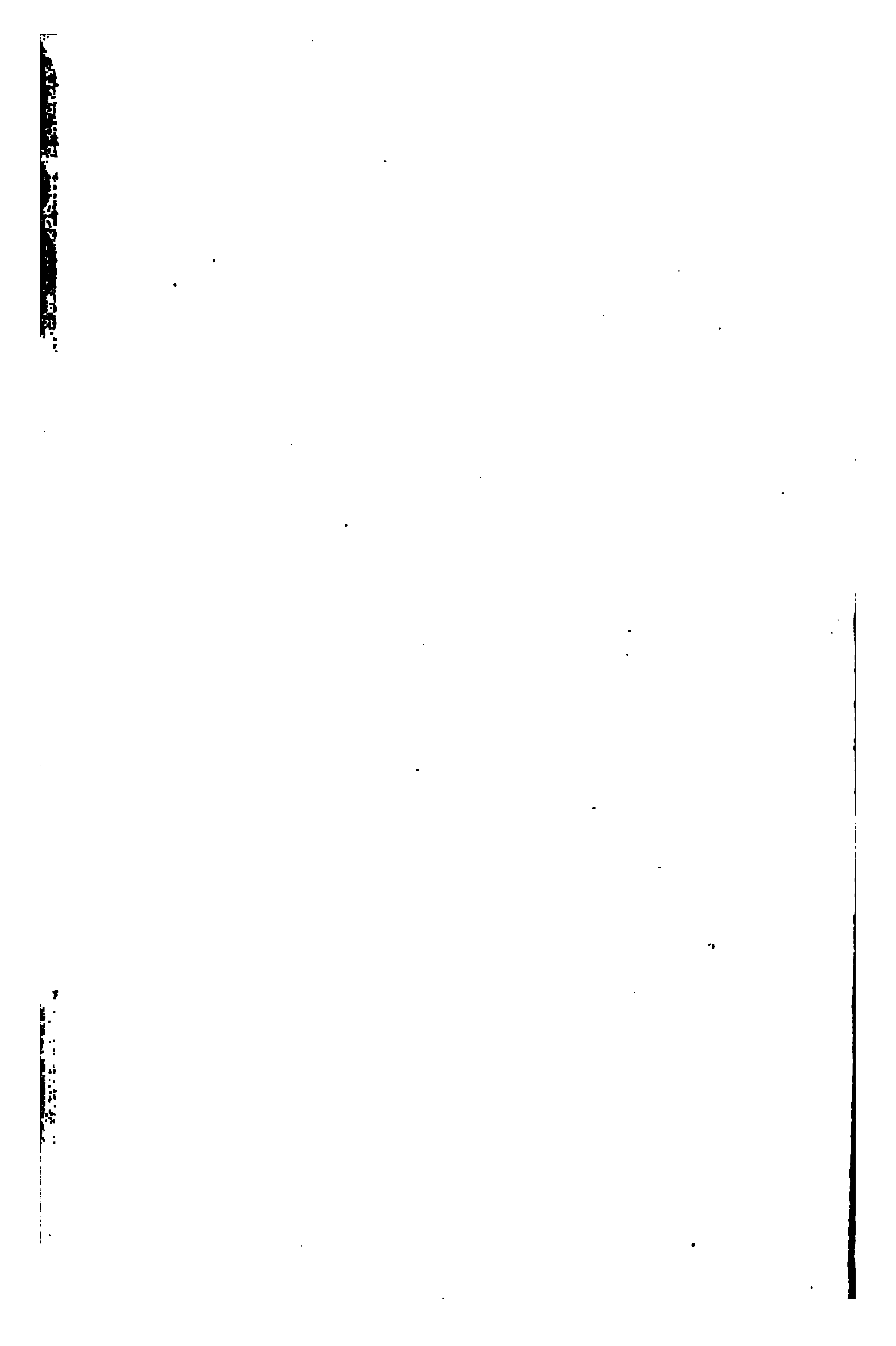
Tumlirz, Dr. **O.**, Privatdocent der Physik an der deutschen Universität in Prag, die electromagnetische Theorie des Lichtes. [VIII u. 158 S. mit in den Text gedruckten Figuren.] gr. 8. 1883. geh. n. ℳ 3.60.

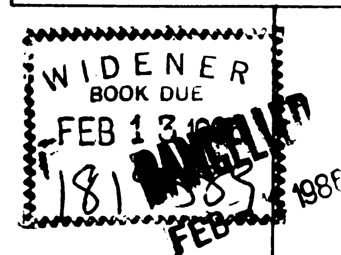
Volkmann, P., aufserordentl. Professor der theoretischen Physik an der Universität Königsberg i/Pr., Vorlesungen über die Theorie des Lichtes. Unter Rücksicht auf die elastische und die elektromagnetische Anschauung. Mit in den Text gedruckten Figuren. [XVI u. 432 S.] gr. 8. 1891. geh. n. ℳ 11.20.

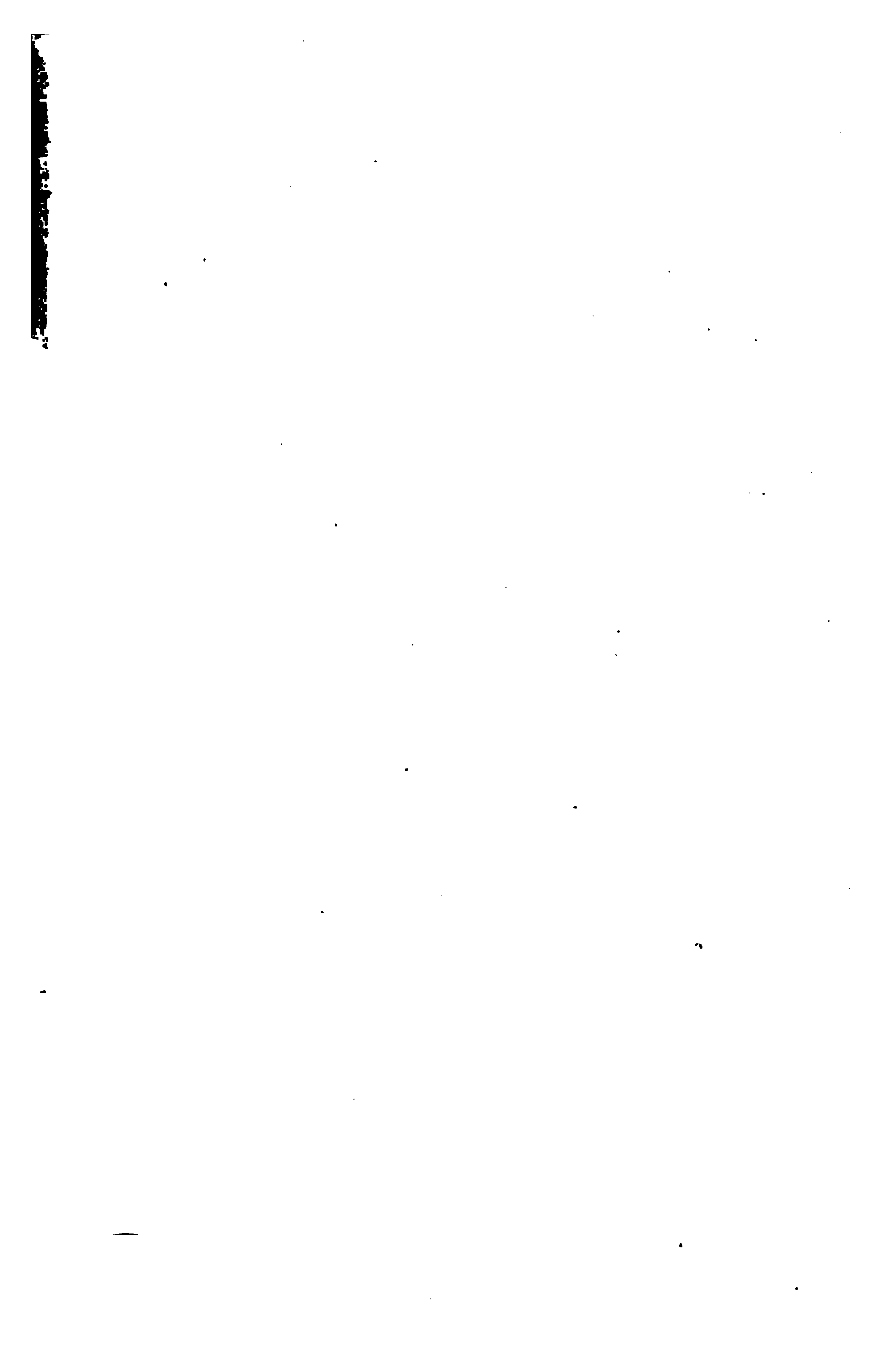
Waltenhofen, A. von, k. k. ord. Professor der Physik an der deutschen technischen Hochschule zu Prag, Grundriss der allgemeinen mechanischen Physik. Die wichtigsten Lehrsätze der Mechanik fester, flüssiger und gasförmiger Körper, der mechanischen Wärmetheorie und der Potentialtheorie nebst einer mathematischen Einleitung. Für Studirende an Hochschulen und für Lehramtscandidaten. [XII u. 361 S.] gr. 8. 1875. geh. n. ℳ 8.—

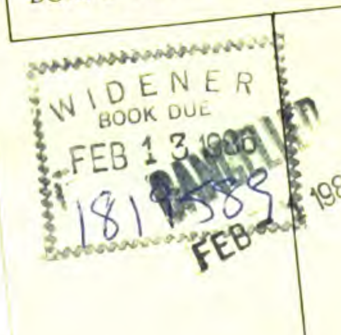
Wand, Theodor, Consistorial-Assessor und Mitglied der bayrischen Abgeordneten-Kammer, die Principien der mathematischen Physik und die Potentialtheorie nebst ihren vorzüglichsten Anwendungen. Mit 8 in den Text gedruckten Holzschnitten. [VIII u. 184 S.] gr. 8. 1871. geh. n. ℳ 3.—






WIDENER
BOOK DUE
FEB 13
CANCELLED
FEB 1986




WIDENER
BOOK DUE
FEB 13 1986